



Spéciation du technétium en milieu acide : effet des rayonnements α

Ibtihel Denden

► To cite this version:

Ibtihel Denden. Spéciation du technétium en milieu acide : effet des rayonnements α . Chimie théorique et/ou physique. Ecole des Mines de Nantes, 2013. Français. NNT : 2013EMNA0114 . tel-00937594

HAL Id: tel-00937594

<https://theses.hal.science/tel-00937594>

Submitted on 28 Jan 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Ibtihel Denden

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans

École doctorale : ED3MPL

Discipline : Chimie

Spécialité : Radiochimie

Unité de recherche : Laboratoire SUBATECH, UMR 6457

Soutenue le 18 octobre 2013

Thèse N° : 2013EMNA0114

Spéciation du technétium en milieu acide : effet des rayonnements α

JURY

Rapporteurs :	M. Philippe Moisy , Directeur de recherche, CEA, Marcoule. M. Frédéric Poineau , Professeur assistant de recherche, UNLV, Las Vegas.
Examineurs :	M. Jacques Barbet , Directeur de recherche, CNRS, Université de Nantes. M. Laurent Vichot , Ingénieur de recherche, CEA, Valduc.
Invité :	M. Jérôme Roques , Maître de conférences, IPN, Orsay.
Directeur de Thèse :	M. Massoud Fattahi , Professeur, Université de Nantes.

Dédicaces

A la mémoire de mon Grand père Khairallah Ghodhbane

Depuis 2008, rien n'est plus comme avant. Votre disparition m'a beaucoup chagrinée. Je n'oublierai jamais les nuits des examens quand vous vieilliez sur moi. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous mon cher papi. J'espère que vous êtes fier de ta petite fille qui t'aimera toute sa vie.

Que Dieu, le miséricordieux, vous accueille dans son éternel paradis.

A mes très chers parents Sadoḵ Denden & Habiba Ghodhbane

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour vous. Vous avez fait plus que les parents puissent faire pour que leurs enfants réussissent dans leur vie et leurs études. Vous m'avez comblé de tendresse et d'affection tout au long de mon parcours. Sans votre soutien, je n'aurai jamais pu arriver à ce niveau.

Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester à la hauteur et ne jamais vous décevoir. J'espère que vous trouviez dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A ma grand-mère Saloua Ben Hriz

Un grand merci pour votre bonté et votre tendresse exemplaire. Merci pour vos encouragements qui m'ont aidé et qui m'aideront encore. J'espère que ce travail soit l'expression des vœux que vous n'avez cessé de formuler dans vos prières.

Que Dieu vous préserve santé et longue vie.

A mes beaux-parents Jalel Agrebi et Hayet Mansouris

Je tiens à vous dire merci pour l'affection, la tendresse et le soutien que vous m'avez porté dès le début de mon séjour en France. Puisse ce travail témoigner de mon profond attachement et de ma sincère estime.

A mon mari Foued Agrebi

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme sœur et la lumière qui éclaire mon cœur. Ton encouragement et ton soutien étaient la bouffée d'air qui me ressourçait dans les moments pénibles de solitude. Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit le témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

A mes très chers frères Islem et Mohammed Ikbel

Pour les beaux souvenirs d'une enfance dont nous avons partagé les plus agréables moments et pour toute l'ambiance dont vous m'avez entouré, ce travail est un témoignage de mon amour éternel.

A tous les membres de ma famille petits et grands

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon affection la plus sincère et de ma profonde reconnaissance pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire SUBATECH de l'Ecole des Mines de Nantes dirigé par le Professeur Bernd Grambow. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueillie dans le laboratoire.

Je remercie également les chefs du groupe radiochimie M. Gilles Montavon et Mme. Catherine Landesman pour m'avoir permis de travailler au sein de cette unité dans les meilleures conditions.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude envers M. Massoud Fattahi, mon directeur de thèse, pour avoir suivi avec grand intérêt mes travaux tout au long de ces trois années. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères pour ses conseils pertinents et pour sa sympathie et sa franchise qui font de lui une personne de grande qualité.

Il m'est un agréable devoir de remercier Frédéric Poineau pour le travail que nous avons mené ensemble et pour les discussions fructueuses que nous avons eu au cours de l'exploitation des résultats d'irradiation et de spéciation par SAX. Je tiens à le remercier très sincèrement pour ses précieux conseils, ses compétences scientifiques et ses idées qui ont permis de donner une autre dimension à ce travail.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury qui me font le grand honneur d'avoir accepté de juger mon travail.

M. Philippe Moisy, directeur de recherche au CEA Marcoule et M. Frédéric Poineau pour avoir accepté de rapporter cette thèse,

M. Jacques Barbet, directeur du cyclotron ARRONAX et M. Laurent Vichot, ingénieur de recherche au CEA Valduc pour avoir accepté d'être membre du jury en tant qu'examinateurs.

M. Jérôme Roques, maître de conférence à l'Université de Paris XI, pour l'intérêt qu'il a manifesté en participant en qualité de membre invité à ce jury. Je lui adresse ma grande reconnaissance pour la collaboration très constructive que nous avons partagée et pour avoir passé beaucoup de temps à faire les calculs DFT.

Je désire également témoigner de ma grande reconnaissance à Rachid Essehli, mon encadrant durant les deux premières années de ma thèse. Je lui adresse tout mon respect et ma gratitude pour ses conseils pertinents autant pratiques que théoriques et pour l'énorme aide qu'il m'a apporté pour les expériences de radiolyse.

Je tiens aussi à remercier Guillaume Blain pour le grand investissement qu'il a mis dans les expériences de radiolyse et de RPE. Je le remercie également pour sa disponibilité chaque fois que je le sollicitais pour un moment de discussion sur ma thèse. Grâce à son savoir faire, j'ai pu apprendre énormément sur la préparation d'une expérience de radiolyse et sur l'instrumentation des systèmes d'irradiation.

J'adresse aussi tout mon respect et ma gratitude à M. Michel Schlegel, ingénieur de recherche au CEA Saclay, pour notre collaboration si enrichissante et pour les heures passées à travailler ensemble sur l'ajustement des spectres EXAFS. Ces travaux représentent une partie très conséquente de ma thèse. Merci infiniment.

Ce fut un grand honneur pour moi de travailler avec M. Pier-Lorenzo Solari dans le cadre d'une collaboration avec le synchrotron SOLEIL (ligne MARS). Je le remercie pour son aide précieuse dans les expériences effectuées sur la ligne MARS.

Je tiens à remercier toute l'équipe de la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, notamment M. Bruno Sitaud et Mme. Corinne Mage pour les échanges interactifs que nous avons eus dans le cadre de la préparation des expériences de SAX. Je remercie également le service de radioprotection d'avoir assuré le déroulement des analyses dans les bonnes conditions de radioprotection.

J'adresse aussi toute ma reconnaissance à l'équipe de la ligne INE du synchrotron ANKA en Allemagne, en particulier à Mme. Kathy Dardenne et M. Nicolas Fink pour leur soutien et leur participation aux expériences de SAX.

Un grand merci à toute l'équipe du cyclotron ARRONAX : Laurent Perrigaud, Caroline Roustan, Nicolas Varmentot, Poirier Freddy, Sébastien Girault, Christophe Huet et Gomez Serito Francesco d'avoir assuré efficacement le bon déroulement des expériences d'irradiation.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance à mes amis du laboratoire SUBATECH qui m'ont accompagné durant les expériences aux synchrotrons : Julie, Ghokhan, Johan, Mohammed (synchrotron SOLEIL), Maria et Rachid (synchrotron ANKA).

Merci à Ronald Jahke et Guy Blain d'avoir préparé les sources radioactives et pris avec professionnalisme les mesures de radioprotection nécessaires pour le bon déroulement des manipulations.

Merci à tous ceux, collègues, thésards, amis... qui ont contribué de loin ou de près à cet ouvrage : Nicolas, Myriam, Angélique, Francis, Céline, Carine, Kathy. Un remerciement bien particulier à mes collègues de bureau : Ali, Ghokhan, Rachid, Alicia, Ludivine et Zongyuan. Merci pour tous les bons moments de rigolade que nous avons partagés tout au long de ces trois années.

Je ne peux que vous réitérer mes plus vifs remerciements pour cette superbe expérience qui sera toujours gravée dans ma mémoire. Je ne vous oublierai jamais.

Résumé et mots-clés

Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une étude fondamentale sur la spéciation du technétium en milieu fortement acide. Le comportement de Tc(VII) en milieu HTFMS a été étudié en absence et en présence d'irradiation α . Dans ces deux conditions différentes, les résultats spectrophotométriques de réduction de Tc (VII) obtenus pour les mélanges HTFMS- x H₂O sont similaires. L'analyse par SAX indique la formation d'un dimère cyclique de Tc(IV) complexé aux ligands triflates et formulé Tc₂O₂(CF₃SO₃)₄(H₂O)₄. Ce composé est linéarisé en Tc^{IV}-O-Tc^{IV} quand la concentration de HTFMS augmente. Dans HTFMS à +98% (C_{HTFMS}=11,15 M), le Tc(VII) protoné, de formule TcO₃(OH)(H₂O)₂, stabilisé en absence de rayonnements ionisants externes est réduit en Tc(V) sous irradiation α . La caractérisation structurale par la spectroscopie EXAFS sur la base des calculs DFT suggère la formation d'un complexe monomère de Tc(V) avec les ligands triflates. Les deux composés [OTc(F₃CSO₃)₂(H₂O)₂]⁺ et [OTc(F₃CSO₃)₂(OH)₂]⁻ ont été proposées.

En milieu H₂SO₄ concentré (C_{H₂SO₄} ≥ 12 M), des expériences de radiolyse α de Tc(VII) ont été menées afin de pouvoir comparer le comportement radiolytique de Tc(VII) dans les deux milieux apparentés HTFMS et H₂SO₄. Les études XANES montrent que la réduction radiolytique de Tc(VII) contribue à la formation d'un mélange de Tc(V) et Tc(VII) dans H₂SO₄ 13 M et d'une espèce de Tc(V) dans H₂SO₄ 18 M. L'analyse des spectres EXAFS indique la formation de complexes monomères [TcO(HSO₄)₃(H₂O)₂] et [TcO(HSO₄)₃(H₂O)(OH)]⁻ en milieu H₂SO₄ 13 M et des espèces [Tc(HSO₄)₃(SO₄)(H₂O)] et [Tc(HSO₄)₃(SO₄)(OH)]⁻ à 18 M de l'acide.

Mots clés : technétium, HTFMS, H₂SO₄, radiolyse α , spéciation, SAX (XANES et EXAFS), DFT.

Résumé et mots-clés en anglais

This project focuses on the fundamental study of technetium speciation in highly acidic medium. The behaviour of technetium in HTFMS was investigated first in the absence, then in the presence of α irradiation. Given these two different conditions, spectrophotometric results of Tc(VII) reduction are similar. XAS analysis indicates the formation of a cyclic dimer of Tc(IV) complexed to triflate ligands and formulated as $\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4$. This compound is linearized to $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{-O-Tc}^{\text{IV}}$ with the increase of HTFMS concentration. At high concentration of HTFMS +98% (11.15 M), the protonated species $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ which is formed in the absence of external ionizing radiations, is reduced to the (V) oxidation state under α irradiation. Structural characterization by EXAFS spectroscopy and DFT calculations suggests the formation of monomer species of Tc(V)-triflate complexes where $[\text{OTc}(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ and $[\text{OTc}(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2(\text{OH})_2]^-$ compounds were proposed.

α -radiolysis experiments of Tc(VII) were performed in order to compare the radiolytic behaviour of Tc(VII) in both comparable media HTFMS and H_2SO_4 ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 12$ M). XANES studies show that radiolytic reduction of Tc(VII) leads to the formation of Tc(V)/Tc(VII) mixture in H_2SO_4 13 M and Tc(V) in 18 M of H_2SO_4 . The analysis of EXAFS spectra is consistent with the formation of $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^-$ monomer complexes in H_2SO_4 13 M and $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ and $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$ species at 18 M of H_2SO_4 .

Keywords : technetium, HTFMS, H_2SO_4 , α -radiolysis, speciation, XAS (XANES and EXAFS), DFT.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé et mots-clés	6
Résumé et mots-clés en anglais	7
Table des matières	8
Liste des tableaux	14
Liste des annexes	16
Liste des figures	17
Introduction.....	23
Chapitre I. Généralités sur la chimie du technétium	28
I.1. Technétium : découverte et caractéristiques générales	28
I.2. Les états d'oxydation du technétium.....	30
I.2.1. Degré d'oxydation (-I).....	30
I.2.2. Degré d'oxydation (0)	30
I.2.3. Degré d'oxydation (I)	31
I.2.4. Degré d'oxydation (II).....	32
I.2.5. Degré d'oxydation (III)	32
I.2.6. Degré d'oxydation (IV)	32
I.2.7. Degré d'oxydation (V).....	33
I.2.8. Degré d'oxydation (VI)	34
I.2.9. Degré d'oxydation (VII)	34
I.3. Comportement du technétium en milieu complexant	36
I.3.1. En milieu carbonaté.....	36
I.3.2. En milieu chloré	37
I.3.3. En milieu sulfate.....	39
I.3.4. En milieu chloro-sulfaté	39
I.3.5. En milieu aminopolycarboxylique	40
I.4. Comportement du technétium sous irradiation	40
I.5. Etude électrochimique du technétium.....	41
I.5.1. Comportement électrochimique du technétium VII en milieu acide complexant	41

I.5.2. Comportement électrochimique du technétium en milieu acide non complexant	43
I.5.3. Comportement électrochimique du technétium VII en milieu alcalin	44
I.6. Diagrammes de spéciation du technétium.....	44
I.6.1. Spéciation du technétium en milieu aqueux alcalin	44
I.6.2. Spéciation du technétium en milieu acide non complexant ou faiblement complexant	46
I.6.3. Spéciation du technétium dans les déchets nucléaires liquides	47
I.7. L'acide trifluorométhanesulfonique (HTFMS).....	48
Chapitre II. Techniques et outils d'analyse	52
II.1. Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible.....	52
II.1.1. Principe.....	52
II.1.2. Avantages et limites	52
II.1.3. Analyse qualitative.....	53
II.1.3.1. Les types de transitions	53
II.1.3.2. Les effets de l'environnement	53
II.1.4 Analyse quantitative.....	53
II.1.5. Instrumentation	55
II.2. Radiolyse alpha	56
II.2.1. Interactions des particules alpha avec la matière	56
II.2.2. Mécanisme général de la radiolyse	57
II.2.3. Rendement radiolytique	58
II.2.4. Transfert d'énergie linéique (TEL)	58
II.2.4.1. Simulations numériques des valeurs TEL par le logiciel SRIM (« Stopping and Range of Ion in Matter »).....	59
II.2.4.2. Influence du TEL sur le rendement radiolytique.....	59
II.2.4.3. Influence de la densité du milieu sur le TEL	59
II.2.5. Calcul du débit de dose : Dosimétrie de Fricke et super Fricke	61
II.2.6. Instrumentation - Cyclotron ARRONAX.....	62
II.2.7. Cellule d'irradiation	64
II.3. Spectroscopie d'absorption X.....	64
II.3.1. Principe de la SAX.....	65
II.3.1.1. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)	65
II.3.1.2. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy)	65
II.3.2. Détection du signal EXAFS	66

II.3.3. Formulation mathématique	67
II.3.4. Instrumentation	69
II.3.4.1. Description de la cellule de mesure	69
II.3.4.2. Application du rayonnement synchrotron	71
II.3.5. Présentation des codes de calculs : calcul DFT	74
II.4. Autres méthodes	75
II.4.1. Dosage manganimétrique	75
II.4.2. Résonance paramagnétique électronique (RPE)	76
II.4.3. Chromatographie en phase gazeuse	77
Chapitre III. Chimie du technétium en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ en absence d'agent réducteur externe	80
III.1. Comportement du TcO_4^- (5×10^{-5} M) en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (de 1 M à 9 M)	80
III.1.1 Résultats spectrophotométriques	80
i. Mise en évidence de la formation de $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$	82
III.2. Comportement du TcO_4^- (10^{-4} M) en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (4, 5, 6, 7, 8 et 9 M)	87
III.3. Comportement du TcO_4^- (4×10^{-3} M) en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (5, 6, 7, 8 et 9 M)	92
i. Détermination de la cinétique de disparition de TcO_4^-	95
III.4. Comportement du TcO_4^- en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ concentré (+98%, 11,15 M)	98
III.5. Discussion : quels sont les facteurs susceptibles d'expliquer la réduction du Tc en milieu HTFMS ?	99
III.6. Comportement de Mn en milieu HTFMS en tant que l'analogue de Tc	100
III.6.1. Première expérience : Comportement de KMnO_4 solide en milieu HTFMS (5, 6, 7, 8, 9 et 11 M)	100
III.6.2. Deuxième expérience : comportement de MnO_4^- (10^{-3} M) en milieu HTFMS (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 M)	102
III.6.3. Détermination des degrés d'oxydation du Mn réduit en milieu HTFMS par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)	105
III.7. Etude du comportement de TcO_4^- en milieu triflique sous chauffage à reflux	106
III.8. Conclusion	109
Chapitre IV. Comportement physico-chimique du technétium sous irradiation alpha en milieu acide	112
Introduction	112
IV.1. Etude de la stabilité de Tc(VII) en milieu HTFMS sous irradiation α	113

IV.1.1. Etude qualitative de l'effet de la radiolyse α sur Tc(VII) dans l'acide triflique	113
IV.1.2. Etude quantitative	117
IV.1.2.1. Détermination du rendement radiolytique de formation de $Tc_n^{(IV)}O_y^{(4n-2y)+}$ en milieu HTFMS (4M)	117
IV.1.2.2. Détermination du rendement radiolytique de formation de Tc(V) monomère en milieu HTFMS (11,15M)	119
IV.1.2.3. Détermination du rendement radiolytique de formation de Tc(V) monomère en milieu HTFMS (9 M)	121
IV.1.3. Etude des mécanismes de radiolyse du technétium en milieu HTFMS	123
IV.1.3.1. Mise en évidence de la formation de SO_2 sous irradiation α de l'acide triflique	123
IV.1.3.2. Vers une meilleure compréhension du mécanisme de dégradation radiolytique de HTFMS: comparaison avec la radiolyse de l'acide trifluoroacétique (CF_3COOH ou TFA)	124
IV.1.3.3. Mécanismes de réduction radiolytique de Tc	125
IV.1.4. Conclusions et discussions	125
IV.2. Etude de la stabilité de Tc(VII) en milieu H_2SO_4 sous irradiation α	126
IV.2.1. Etude qualitative de l'effet de la radiolyse α sur Tc(VII) dans l'acide sulfurique ..	127
IV.2.2. Etude quantitative	130
IV.2.2.1. Détermination des degrés d'oxydation du Tc réduit dans H_2SO_4 13 M et 18 M	130
IV.2.2.2. Mesure de H_2 formé sous irradiation de H_2SO_4 13 M et 18 M	131
IV.2.2.3. Mise en évidence de la formation de SO_2 par spectrophotométrie UV-visible	132
IV.2.2.4. Mesure de H_2O_2 radiolytique	134
IV.2.2.5. Détermination du rendement radiolytique de formation de Tc monomère en milieu H_2SO_4 (18 M)	134
IV.2.2.6. Détermination du rendement radiolytique de formation de Tc monomère en milieu H_2SO_4 (13 M)	136
IV.2.3. Conclusions et discussions	139
IV.3. Comparaison entre le comportement de Tc(VII) en milieu H_2SO_4 et HTFMS sous irradiation α	140
Chapitre V. Réduction chimique de Tc(VII) en milieu acide	144
V.1. Réduction chimique de Tc(VII) par barbotage de $SO_{2(g)}$ en milieu HTFMS	144
V.1.1. HTFMS (6 M)	144
V.1.2. HTFMS (9 M)	145

V.1.3. HTFMS (11,15 M).....	146
V.1.3.1. Résultats de bullage avec SO _{2(g)}	146
V.1.3.2. Effet de la dilution avec de l'eau.....	147
V.1.3.3. Effet de l'hygroscopicité de HTFMS	148
V.1.4. Conclusions	150
V.2. Réduction chimique de Tc(VII) par barbotage du SO_{2(g)} en milieu H₂SO₄	150
V.2.1. H ₂ SO ₄ (13 M)	150
V.2.1.1 Résultats de bullage avec SO _{2(g)}	150
V.2.1.2. Effet de la dilution	151
V.2.1.3. Réoxydation de Tc(V) sous air dans H ₂ SO ₄ (13 M).....	152
V.2.2. H ₂ SO ₄ (18 M)	153
V.2.2.1. Résultats de bullage avec SO _{2(g)}	153
V.2.2.2. Effet de la dilution	154
V.2.2.3. Réoxydation de Tc(V) sous air dans H ₂ SO ₄ (18 M).....	154
V.3. Conclusions et discussions	156
Chapitre VI. Spéciation du technétium en milieu acide par spectroscopie d'absorption X.....	159
VI.1. Détermination des degrés d'oxydation formels du technétium radiolytiquement réduit dans H₂SO₄ et HTFMS par spectroscopie XANES	159
VI.1.1. Etude du signal XANES de Tc dans HTFMS	159
VI.1.2. Etude du signal XANES de Tc dans H ₂ SO ₄	161
VI.2. Etude structurale des composés de Tc réduit par radiolyse α en milieu HTFMS: spectroscopie EXAFS	162
VI.2.1. HTFMS 5 M.....	162
VI.2.2. HTFMS 7 M.....	165
VI.2.3. HTFMS 8 M.....	166
VI.2.4. HTFMS 9 M.....	167
VI.2.5. HTFMS 11,15 M.....	169
VI.2.6. Etude particulière du composé de Tc(VII) formé en absence d'irradiation en milieu HTFMS 11,15 M.....	171
VI.3. Etude des composés du Tc réduit par radiolyse α en milieu H₂SO₄: spectroscopie EXAFS	172
VI.3.1. H ₂ SO ₄ 13 M.....	173

VI.3.2. H ₂ SO ₄ 18 M.....	175
VI.4. Etude structurale des composés du Tc réduit par barbotage avec SO_{2(g)} en milieu acide : comparaison avec les résultats spectroscopiques issus des expériences de radiolyse de Tc(VII)	177
VI.4.1. En milieu HTFMS	177
VI.4.1.1. HTFMS 6 M.....	177
VI.4.1.2. HTFMS 9 M.....	179
VI.4.2. En milieu H ₂ SO ₄	180
VI.4.2.1. H ₂ SO ₄ 13 M.....	180
VI.4.2.2. H ₂ SO ₄ 18 M.....	181
VI.5. Conclusion	181
 Conclusion générale	 185
Bibliographie	191
Annexes.....	202
 Annexe I. Réduction du technétium par SO _{2(g)} -système de barbotage	 203
Annexe II. Construction du signal XAS d'un modèle théorique par le logiciel FEFF	204
Annexe III. Modèles théoriques du Tc réduit dans HTFMS et H ₂ SO ₄ calculés par DFT..	206

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I. 1. Les isotopes les plus stables du technétium.....	29
Tableau I. 2. Distances et angles des liaisons interatomiques mesurées pour le pertechnétate d'ammonium. ^[Faggiani-1980]	35
Tableau I. 3. Données thermodynamiques des composés du technétium en milieu carbonaté. ...	37
Tableau I. 4. Domaines de stabilité pour les différentes espèces réduites de Tc(IV). ^[Owunwanne-1977]	46
Tableau I. 5. Propriétés de l'acide trifluorométhanesulfonique.	50

Chapitre II :

Tableau II. 1. Caractéristiques du faisceau des particules α utilisé au cours des expériences d'irradiation de Tc au cyclotron ARRONAX.	59
Tableau II. 2. Influence de la densité du milieu sur le TEL.	60
Tableau II. 3. Caractéristiques des synchrotrons ANKA ^[Rothe-2012] et SOLEIL.....	72
Tableau II. 4. Données techniques des lignes INE (ANKA) et MARS (SOLEIL).	73

Chapitre III :

Tableau III. 1 Longueurs d'ondes et valeurs des coefficients d'extinction molaire des composés de Tc obtenus par voie électrochimique à pH=1,5. ^[Vichot-2001]	82
Tableau III. 2. Données bibliographiques sur les bandes d'absorption caractéristiques des espèces polymères de Tc et situées autour de 500 nm.	83
Tableau III. 3. Caractéristiques des bandes d'absorption des espèces de Tc réduit, formées par mise en solution de TcO_4^- (5×10^{-5} M) dans l'acide triflique (5, 6, 7, 8 et 9 M). Conditions expérimentales : $[\text{TcO}_4^-] = 5 \times 10^{-5}$ M.....	86
Tableau III. 4. Caractéristiques des bandes d'absorption des espèces de Tc réduit, formées par mise en solution de TcO_4^- (10^{-4} M) dans l'acide triflique (5, 6, 7, 8 et 9 M).	88
Tableau III. 5. Vitesse instantanée V_0 (t=0 s) de disparition de TcO_4^- en fonction de la concentration de HTFMS.....	97
Tableau III. 6. Données spectrophotométriques de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ dans des milieux fortement acides.	99
Tableau III. 7. Récapitulatif des résultats de mise en solution de KMnO_4 dans l'acide triflique (5, 6, 7, 8, 9 et 11,15 M).	102
Tableau III. 8. Energies de dissociation des liaisons C-F et C-S de la molécule $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	107
Tableau III. 9. Absorptivités des espèces polymères à 496 nm.	109

Chapitre IV :

Tableau IV. 1. Coefficients d'extinction molaire des espèces technétiées irradiées en milieu HTFMS par les particules α	115
---	-----

Tableau IV. 2. Données spectrophotométriques de quelques espèces polymères de Tc contenant une liaison linéaire de type Tc-O-Tc.	115
Tableau IV. 3. Maxima de la bande large située entre 600nm-800nm en fonction de la concentration de H ₂ SO ₄	129
Tableau IV. 4. Résultats des dosages de MnO ₄ ⁻ par les solutions irradiées de Tc en milieu H ₂ SO ₄ respectivement à 13 M et 18 M.	130
Tableau IV. 5. Rendements radiolytiques de production d'hydrogène dans H ₂ SO ₄ par radiolyse α en comparaison avec G(H ₂) produit dans l'eau ultrapure.	132
Tableau IV. 6. Comparaison des résultats de la radiolyse α des solutions de Tc(VII) préparées dans HTFMS et H ₂ SO ₄	140

Chapitre VI :

Tableau VI. 1. Déplacements des seuils d'absorption K de Tc mesurés par rapport à la référence TcO ₄ ⁻ pour les espèces réduites sous irradiation α à différentes concentrations de HTFMS.	160
Tableau VI. 2. Déplacements des seuils d'absorption K de Tc par rapport à la référence TcO ₄ ⁻ des composés formés sous irradiation α dans H ₂ SO ₄ 13 M et 18 M.	162
Tableau VI. 3. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (5 M) réduit sous irradiation- α , [Tc] = 10 ⁻² M.	163
Tableau VI. 4. Comparaison des résultats des ajustements EXAFS avec les données structuraux du modèle théorique [Tc ₂ O ₂ (H ₂ O) ₄ (HTFMS) ₄].	164
Tableau VI. 5. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (7 M) réduit sous irradiation- α , [Tc] = 10 ⁻² M.	166
Tableau VI. 6. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (8 M) réduit sous irradiation- α , [Tc] = 10 ⁻² M.	167
Tableau VI. 7. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (8 M) réduit sous irradiation- α , [Tc] = 10 ⁻² M.	168
Tableau VI. 8. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (11,15 M) réduit sous irradiation- α , [Tc] = 10 ⁻² M.	170
Tableau VI. 9. Comparaison des résultats des ajustements EXAFS avec les données structuraux du modèle théorique [OTc(F ₃ CSO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	171
Tableau VI. 10. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution H ₂ SO ₄ (13 M) réduit sous irradiation- α , [Tc] = 5,9 × 10 ⁻³ M.	174
Tableau VI. 11. Comparaison des résultats des ajustements EXAFS du produit de réduction radiolytique de Tc dans H ₂ SO ₄ 13 M avec les données structuraux des modèles théoriques [TcO(HSO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂] et [TcO(HSO ₄) ₃ (H ₂ O)(OH)] ⁻	174
Tableau VI. 12. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution H ₂ SO ₄ (18 M) réduit sous irradiation- α , [Tc] = 5,9 × 10 ⁻³ M.	176
Tableau VI. 13. Comparaison des résultats des ajustements EXAFS du produit de réduction radiolytique de Tc dans H ₂ SO ₄ 18 M avec les données structuraux des modèles théoriques [Tc(HSO ₄) ₃ (SO ₄)(H ₂ O)] et [Tc(HSO ₄) ₃ (SO ₄)(OH)] ⁻	176

Liste des annexes

Annexe I. Réduction de Tc par SO_{2(g)}-système de barbotage.....	203
Annexe II. Construction du signal XAS d'un modèle théorique par le logiciel FEFf	204
Annexe III. Modèles théoriques du Tc réduit dans HTFMS et H₂SO₄ calculés par DFT	206

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I. 1. Schéma de formation et de désintégration du technétium	29
Figure I. 2. Diagramme de Pourbaix du technétium en milieu carbonaté 0,6 M (ligne continue) et 0,06 M (ligne discontinue) à 25°C. [Alliot-2009]	36
Figure I. 3. Préparation des chlorures et des oxochlorures de technétium à partir du Tc métallique. [Guest-1972]	38
Figure I. 4. Les potentiels rédox du système Tc (VII) - Tc (IV) exprimés en V/ENH.	44
Figure I. 5. Diagramme Eh-pH montrant les domaines de prédominance des espèces aqueuses du technétium (diagramme déterminé à 25°C et à une concentration de Tc égale à $10^{-9,27}$ mol/L). [Rard-1999]	45
Figure I. 6. Diagramme Eh-pH du technétium en milieu non complexant pour une concentration en Tc de 10^{-4} M. [Vongsouthi-2009]	47
Figure I. 7. Diagramme Eh-pH de Tc. Les cercles indiquent les régions d'étude typiques : A : milieu aqueux anaérobie ; B : déchets liquides à haute activité ; C : déchets liquides à moyenne activité ; D : milieu aqueux aéré, (* : formes ioniques caractéristiques des solutions concentrées). [Guerman-1995]	48

Chapitre II :

Figure II. 1. Atténuation de l'intensité du rayonnement incident après passage dans une solution de concentration C.	54
Figure II. 2. Spectrophotomètre Shimadzu UV-1800.....	55
Figure II. 3. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceaux.	56
Figure II. 4. Modes de diffusion des particules α dans la matière en fonction de leur énergie. ...	57
Figure II. 5. Densité du mélange HTFMS-x.H ₂ O en fonction de la fraction molaire de HTFMS à 25°C.	60
Figure II. 6. Spectres d'absorption UV-visible de Fe ³⁺ enregistrés en fonction du temps d'irradiation.	62
Figure II. 7. Courbe de la concentration de Fe ³⁺ en fonction du temps d'irradiation.	62
Figure II. 8. Schéma des casemates et des lignes de faisceau.	63
Figure II. 9. Photographie et plan 3D de la cellule d'irradiation.	64
Figure II. 10. Allure générale d'un spectre d'absorption X mettant en exergue les domaines d'énergie des deux régions XANES et EXAFS.	66
Figure II. 11. Montage simplifié de la chaîne d'expérimentation XAS en transmission (détecteur 1) et en détection de fluorescence (détecteur 2).	67
Figure II. 12. Système à double confinement pour transport et mesure d'échantillons radioactifs (Configuration Den Auwer).	70
Figure II. 13. Schéma en 3D de la cellule interne de mesure utilisée dans les expériences de SAX.	70
Figure II. 14. Schéma d'un spectromètre d'absorption X.	72
Figure II. 15. Positionnement de la cellule de mesure sur le support dans la cabine d'expérience, (a) : ligne INE (ANKA), (b) : ligne MARS (SOLEIL).	73

Figure II. 16. Spectrophotométrie UV-visible du dosage de permanganate par une solution de Tc réduit.....	76
Figure II. 17. Dispositif expérimental d'un spectromètre à résonance paramagnétique électronique.....	77
Figure II. 18. Dispositif expérimental d'un spectromètre à résonance paramagnétique électronique.....	78

Chapitre III :

Figure III. 1. Spectre UV-visible de $\text{TcO}_4^- (10^{-4} \text{ M})$ en solution aqueuse.....	80
Figure III. 2. Spectres d'absorption UV-visible de $\text{TcO}_4^- (5 \times 10^{-5} \text{ M})$ en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 4 M en fonction du temps, trajet optique = 1 cm.	81
Figure III. 3. Spectres d'absorption UV-visible de $\text{TcO}_4^- (5 \times 10^{-5} \text{ M})$ dans l'acide triflique à la concentration 5 M en fonction du temps, trajet optique = 1 cm.	81
Figure III. 4. Spectres d'absorption UV-visible de $\text{TcO}_4^- (5 \times 10^{-5} \text{ M})$ dans l'acide triflique aux concentrations 7 M (a) et 8 M (b) en fonction du temps, trajet optique = 1 cm.	84
Figure III. 5. Evolution du Tc (VII) ($5,659 \times 10^{-5} \text{ M}$) en fonction du temps dans 9 M de HTFMS, trajet optique = 1 cm.	85
Figure III. 6. Diagramme de cristallisation des mélanges H_2O -HTFMS. ^[Corkum-1978]	85
Figure III. 7. Courbes de formation de Tc(IV) polymère en fonction du temps.....	87
Figure III. 8. Evolution du Tc (VII) ($1,12 \times 10^{-4} \text{ M}$) en fonction du temps dans HTFMS 5 M, trajet optique = 1 cm.....	88
Figure III. 9. Evolution spectrophotométrique du Tc (VII) ($1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$) en fonction du temps en milieu HTFMS 6 M, trajet optique = 1 cm.	89
Figure III. 10. Evolution spectrophotométrique du Tc (VII) ($1,38 \times 10^{-4} \text{ M}$) en fonction du temps dans HTFMS 7 M, trajet optique = 1 cm.....	90
Figure III. 11. Evolution spectrophotométrique du Tc (VII) (10^{-4} M) en fonction du temps dans HTFMS 8 M, trajet optique = 1 cm.....	90
Figure III. 12. Evolution du Tc (VII) (10^{-4} M) en fonction du temps en milieu HTFMS 9 M, trajet optique = 1 cm.....	91
Figure III. 13. Cinétique d'évolution de l'espèce $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ par mesure de l'absorbance de la bande caractéristique à 316 nm en fonction de la concentration de HTFMS.	92
Figure III. 14. Suivi de l'évolution du Tc (VII) ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) en fonction du temps en milieu HTFMS 5 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 mm.	93
Figure III. 15. Suivi de l'évolution du Tc (VII) ($4,19 \times 10^{-3} \text{ M}$) en fonction du temps en milieu HTFMS 6 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 mm.	93
Figure III. 16. Suivi de l'évolution du Tc (VII) ($4,11 \times 10^{-3} \text{ M}$) en fonction du temps en milieu HTFMS 7 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 cm.	94
Figure III. 17. Suivi de l'évolution du Tc (VII) ($4,11 \times 10^{-3} \text{ M}$) en fonction du temps en milieu HTFMS 8 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 cm.	94
Figure III. 18. Suivi de l'évolution du Tc (VII) ($4 \times 10^{-3} \text{ M}$) en fonction du temps en milieu HTFMS 9 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 cm.	95
Figure III. 19. Cinétique de disparition de $\text{TcO}_4^- (4,2 \times 10^{-3} \text{ M})$ en fonction de la concentration HTFMS (5, 6, 7, 8 et 9M).	96
Figure III. 20. Cinétique de formation de l'espèce Tc polymère en fonction du temps dans l'acide triflique 9 M.	97

Figure III. 21. Spectre UV-visible issu du mélange TcO_4^- ($3,64 \times 10^{-4}$ M) avec HTFMS (11,15 M), trajet optique 1 cm.	98
Figure III. 22. Observation MET en mode image du précipité de Mn obtenu en milieu HTFMS 5 M, échelle 5 nm.	101
Figure III. 23. Spectres UV-visibles de MnO_4^- (10^{-3} M) en milieu HTFMS (1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f), 7 (g), 8 (h) et 9 M (i)) en fonction du temps, trajet optique = 1 cm.	104
Figure III. 24. Spectres RPE en solutions gelées des systèmes Mn-HTFMS à 150 K en fonction de la concentration de HTFMS (5, 7, 8, 9 et 11 M).	105
Figure III. 25. Spectres UV-visibles de TcO_4^- ($1,45 \times 10^{-4}$ M) réduit par chauffage à reflux à la température 200°C en milieu HTFMS 4 M, trajet optique = 1 cm.	106
Figure III. 26. Spectres UV-visibles de TcO_4^- réduit par chauffage à reflux à la température 200°C en milieu HTFMS (a) 7 M ($4,47 \times 10^{-5}$ M) et (b) 8 M ($[\text{TcO}_4^-]=1,15 \times 10^{-4}$ M), trajet optique = 1 cm.	108

Chapitre IV :

Figure IV. 1. Solutions de Tc réduit sous irradiation alpha dans l'acide triflique : solutions brunes pour 4M-9M et verte à 11,15 M de HTFMS.	113
Figure IV. 2. Spectres d'absorption UV-visible des solutions de Tc(VII) (4×10^{-3} M ; 16×10^{-6} mol) irradiées en α à la dose $44,06 \pm 4,41$ kGy dans HTFMS (4, 6 et 9 M) (trajet optique=1 mm).	114
Figure IV. 3. Spectres d'absorption UV-visibles des solutions de Tc(VII) (10^{-2} M ; 4×10^{-5} mol) irradiées en α à la dose $110,2 \pm 11,1$ kGy dans HTFMS (5, 7, 8 et 9 M), trajet optique=1 mm. .	116
Figure IV. 4. Spectres UV-visibles de l'espèce Tc(VII) (10^{-2} M) dans HTFMS (11,15 M) avant et après irradiation α à la dose $110,2$ kGy, trajet optique = 1 mm.	117
Figure IV. 5. Spectres UV-visibles de TcO_4^- (4×10^{-3} M) irradié à différentes doses en milieu HTFMS (4 M), trajet optique = 1 mm.	118
Figure IV. 6. Formation radiolytique de $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ en fonction de la dose.	118
Figure IV. 7. Spectres UV-visibles de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ (10^{-2} M) irradié à différentes doses en milieu HTFMS (11,15 M), débit de dose = $10,26 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$ et trajet optique = 1 mm.	119
Figure IV. 8. Formation radiolytique de Tc réduit en fonction de la dose dans HTFMS (11,15 M).	120
Figure IV. 9. Spectre UV-visible de dilution de la solution Tc(V)-HTFMS (11,15 M) dans l'eau.	121
Figure IV. 10. Spectres UV-visibles de Tc(VII) ($1,15 \times 10^{-3}$ M) irradié à différentes doses en milieu HTFMS (9 M), débit de dose = $10,26 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$ et trajet optique = 1 cm.	122
Figure IV. 11. Formation radiolytique de Tc réduit en fonction de la dose dans HTFMS (9 M).	122
Figure IV. 12. Evolution du spectre UV-visible de HTFMS 9 M sous irradiation en fonction de la dose, trajet optique = 1 cm.	123
Figure IV. 13. Spectres UV-visibles des composés de radiolyse de Tc(VII) en fonction de la concentration de HTFMS (Dose= $110,2$ kGy), trajet optique = 1 mm.	126
Figure IV. 14. Solutions de Tc(VII) ($5,9 \times 10^{-3}$ M) irradiées en α à la dose $132,9 \pm 14$ kGy dans l'acide sulfurique (1 M à 18 M).	127
Figure IV. 15. Spectres UV-visibles des espèces de Tc(VII) ($5,9 \cdot 10^{-3}$ M) irradiées en α à la dose $132,9 \pm 14$ kGy en milieu H_2SO_4 de 1M jusqu'à 18 M.	127

Figure IV. 16. Evolution de la bande d'absorption UV-visible assignée au Tc réduit sous irradiation α en fonction de la concentration H_2SO_4 .	129
Figure IV. 17. Production d'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de H_2SO_4 à 13 M et 18 M par un faisceau de particules α à une énergie de 67 MeV.	131
Figure IV. 18. Comparaison entre les spectres UV-visibles de SO_2 barboté dans H_2SO_4 (18 M) et la radiolyse α de l'acide à la même concentration.	132
Figure IV. 19. Barbotage des gaz de radiolyse de H_2SO_4 (18 M) dans une solution de Tc(VII) en milieu H_2SO_4 (18 M) (Volume= 3 mL).	133
Figure IV. 20. Résultats de mesures du produit radiolytique H_2O_2 , (a) : Evolution de l'absorbance de la bande UV-visible caractéristique du complexe $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ti(IV)}$ sous irradiation α , (b) : Courbe de décroissance de H_2O_2 en fonction de la dose.	134
Figure IV. 21. Spectres UV-visibles de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ($5,9 \times 10^{-3}$ M) irradié à différentes doses en milieu H_2SO_4 (18 M), débit de dose = $5,61 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$ et trajet optique = 1 cm.	135
Figure IV. 22. Formation de Tc réduit sous irradiation α en fonction de la dose en milieu H_2SO_4 (18 M), débit de dose = $5,61 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$.	136
Figure IV. 23. Spectres UV-visibles de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ($5,9 \times 10^{-3}$ M) irradié à différentes doses en milieu H_2SO_4 (13 M), débit de dose = $6,63 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$ et trajet optique = 1 cm.	137
Figure IV. 24. Formation de Tc réduit sous irradiation α en fonction de la dose en milieu H_2SO_4 (13 M), débit de dose = $6,63 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$.	138
Figure IV. 25. Spectres UV des acides HTFMS et H_2SO_4 irradiés en α .	141
Chapitre V :	

Figure V. 1. Changement du spectre UV-visible de TcO_4^- dans HTFMS 6 M après barbotage avec $\text{SO}_2(\text{g})$ pure, trajet optique = 1 mm.	144
Figure V. 2. Changement du spectre UV-visible de TcO_4^- ($5,11 \times 10^{-3}$ M) dans HTFMS 9 M après barbotage avec $\text{SO}_2(\text{g})$ pure, trajet optique = 1 mm.	145
Figure V. 3. Changement du spectre UV-visible de TcO_4^- ($5,11 \times 10^{-3}$ M) dans HTFMS 11,15 M après barbotage avec $\text{SO}_2(\text{g})$ pure, trajet optique = 1 cm.	147
Figure V. 4. Spectres UV-visibles de dilution dans l'eau de Tc(V) ($5,11 \times 10^{-3}$ M) réduit par $\text{SO}_2(\text{g})$ en milieu HTFMS 11,15 M, (a) Solution de Tc(V) diluée deux fois et trajet optique = 1 mm ; (b) Solution de Tc(V) diluée quarante fois et trajet optique = 1 cm.	148
Figure V. 5. Changement de la couleur et du spectre UV-visible de la solution Tc ($5,11 \times 10^{-3}$ M) barbotée avec $\text{SO}_2(\text{g})$ à la surface, (a) trajet optique = 1 cm, (b) trajet optique = 1 mm.	149
Figure V. 6. Spectres d'absorption UV-visible de la solution de Tc ($5,11 \times 10^{-3}$ M) avant et après barbotage du gaz $\text{SO}_2(\text{g})$ pure : comparaison avec le spectre de radiolyse de Tc(VII) dans H_2SO_4 (13 M), avec (a) trajet optique = 1 mm, (b) trajet optique = 1 cm.	151
Figure V. 7. Spectres UV-visibles de dilution dans l'eau de Tc(V) ($5,11 \times 10^{-3}$ M) réduit par $\text{SO}_2(\text{g})$ en milieu H_2SO_4 13 M, (a) et (b) : trajet optique = 1 mm ; (c) et (d) : trajet optique = 1 cm.	152
Figure V. 8. Spectres UV-visibles de Tc(V) réoxydé sous air dans H_2SO_4 (13 M), trajet optique = 1 cm.	153
Figure V. 9. Spectres UV-Visibles de Tc ($5,198 \times 10^{-3}$ M) avec SO_2 en milieu H_2SO_4 (18 M) avant et après barbotage du gaz $\text{SO}_2(\text{g})$ pure, (a) trajet optique = 1 mm, (b) trajet optique = 1 cm.	153

Figure V. 10. Spectres UV-visibles de dilution dans l'eau de Tc(V) ($5,198 \times 10^{-3}$ M) réduit par $\text{SO}_{2(g)}$ en milieu H_2SO_4 13 M, (a) : trajet optique = 1 mm ; (b) et (c) : trajet optique = 1 cm. ...	154
Figure V. 11. Spectres UV-visibles de Tc(V) réoxydé sous air dans H_2SO_4 (18 M), trajet optique = 1 cm.	155
Figure V. 12. Comparaison de l'absorbance des échantillons de Tc(V) à 400 nm oxydée sous air en fonction du temps.....	155
Figure V. 13. Comparaison des spectres UV-visibles de Tc(V) obtenus par réduction chimique de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ($5,11 \times 10^{-3}$ M) avec $\text{SO}_{2(g)}$ dans les acides triflique et sulfurique, trajet optique = 1 cm. Le spectre en pointillé correspond à l'espèce $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ avant barbotage.....	157

Chapitre VI :

Figure VI. 1. Spectres XANES de Tc réduit sous irradiation α en fonction de la concentration de HTFMS.	159
Figure VI. 2. Spectres XANES de Tc réduit sous irradiation α en fonction de la concentration de H_2SO_4	161
Figure VI. 3. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans HTFMS (5 M), $[\text{Tc}]=10^{-2}$ M.	162
Figure VI. 4. Représentation 3D de la structure $[\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTFMS})_4]^0$	165
Figure VI. 5. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans HTFMS (5 M), $[\text{Tc}]=10^{-2}$ M et résolution = 0,16.	166
Figure VI. 6. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans HTFMS (8 M), $[\text{Tc}]=10^{-2}$ M et résolution = 0,16.	167
Figure VI. 7. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans HTFMS (9 M), $[\text{Tc}]=10^{-2}$ M et résolution = 0,16.	168
Figure VI. 8. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans HTFMS (11,15 M), $[\text{Tc}]=10^{-2}$ M et résolution = 0,15.....	170
Figure VI. 9. Représentation 3D de la structure $[\text{OTc}(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	171
Figure VI. 10. Evolution des spectres XANES (a) et leurs transformées de Fourier associées (b), enregistrés au seuil K de Tc en milieu HTFMS 11,15 M, $[\text{Tc}]=5,9 \times 10^{-3}$ M.	172
Figure VI. 11. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans H_2SO_4 (13 M), $[\text{Tc}]=5,9 \times 10^{-3}$ M et résolution = 0,15.	173
Figure VI. 12. Structures des complexes de Tc (V) proposés, obtenus par radiolyse α de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ dans H_2SO_4 13 M : (a) $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ et (b) $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^-$	174
Figure VI. 13. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans H_2SO_4 (18 M), $[\text{Tc}]=5,9 \times 10^{-3}$ M et résolution = 0,15.	175

Figure VI. 14. Structures des complexes de Tc (V) proposés, obtenus par radiolyse α de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ dans H_2SO_4 18 M : (a) $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ et (b) $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$	177
Figure VI. 15. Spectres XANES (a) et Modules de la transformée de Fourier (b) enregistrés au seuil K de Tc réduit par voies radiolytique et chimique en milieu HTFMS 6 M, $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3}$ M.	178
Figure VI. 16. Spectres XANES (a) et Modules de la transformée de Fourier (b) enregistrés au seuil K de Tc réduit par voies radiolytique et chimique en milieu HTFMS 9 M, $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3}$ M.	179
Figure VI. 17. Spectres XANES (a) et Modules de la transformée de Fourier (b) enregistrés au seuil K de Tc réduit par voies radiolytique et chimique en milieu H_2SO_4 13 M, $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3}$ M.	180
Figure VI. 18. Spectres XANES (a) et Modules de la transformée de Fourier (b) enregistrés au seuil K de Tc réduits par voies radiolytique et chimique en milieu H_2SO_4 18 M, $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3}$ M.	181

Introduction

Le technétium est un radioélément artificiel qui présente un intérêt considérable dans plusieurs contextes notamment dans la médecine nucléaire (isotope ^{99m}Tc), le retraitement et le stockage du combustible nucléaire usé (isotope ^{99}Tc). Afin de maîtriser les diverses applications du technétium, des études approfondies de spéciation du Tc sont primordiales. Ces recherches ont fait l'objet de plusieurs publications en ayant recours aux différentes techniques et méthodes analytiques en plus des études thermodynamiques.

Dans ce travail, nous avons porté un intérêt particulier au radioisotope ^{99}Tc , produit de fission à vie longue ($T_{1/2} = 211000$ ans). Se démarquant par une importante fraction produite dans le cœur du réacteur nucléaire, de nombreuses équipes de recherche se sont mobilisées en vue d'étudier les propriétés physico-chimiques de ^{99}Tc dans les milieux naturels à pH alcalin ou basique.

En milieu acide, les recherches se sont plutôt orientées vers les problématiques de retraitement du cycle du combustible par extraction liquide-liquide. Lors de l'opération de dissolution du combustible irradié, le ^{99}Tc est partiellement solubilisé et se trouve ainsi à l'état de valence VII sous la forme d'ions pertechnétates TcO_4^- . Les solutions de dissolution de combustibles irradiés sont généralement des solutions nitriques.

L'effet du rayonnement ionisant sur les propriétés chimiques est en train de prendre plus d'ampleur comme thème de recherche en radiochimie. Dans le cadre de l'analyse radiochimique et géochimique du comportement à long terme des déchets fortement radioactifs dans l'environnement d'un stockage géologique, la spéciation du technétium sous irradiation en milieu alcalin a été investiguée. En milieu acide, l'étude du comportement radiolytique de Tc (VII) est plutôt liée aux procédés de séparation des radioéléments tels que le procédé PUREX.

Il est important de signaler que l'ensemble des recherches menées sur la physico-chimie du technétium est en liaison étroite avec les applications dans l'industrie électronucléaire et le secteur médical. Les études fondamentales restent beaucoup moins développées. Cependant, comprendre les phénomènes est très souvent l'étape indispensable à leur maîtrise pratique. Vu la chimie riche et complexe du technétium, la recherche fondamentale, source de tout progrès, s'avère un outil nécessaire pour une meilleure compréhension du comportement de ce radioélément en fonction des différents paramètres physico-chimiques.

C'est dans ce cadre que le laboratoire SUBATECH s'est principalement impliqué dans les études fondamentales de spéciation de technétium. En milieu acide, le groupe radiochimie du laboratoire possède une longue expérience et des compétences dans le domaine de la spéciation et de la caractérisation physico-chimique du technétium. Dans cette optique, de nombreuses

études systématiques des propriétés du technétium ont été menées avec des complexants naturels comme les chlorures ^[Poineau-2004] et les sulfates ^[Vichot-2001]. Dans les conditions extrêmes de pH tel est le cas des milieux fortement acides, le comportement physico-chimique du technétium est rarement étudié. ^[Vongsouthi-2009]

En présence de rayonnements ionisants, de nombreuses études ont été menées sur le technétium sous irradiation γ . En revanche, l'effet des particules α sur le comportement de Tc en milieu acide reste très peu connu.

A cet effet, le travail de thèse qui m'a été confié s'inscrit dans le cadre d'une étude fondamentale sur la spéciation du technétium en milieu fortement acide en absence puis en présence de rayonnements α . Le choix de l'acide triflique, qui est un acide organique, s'explique par son pouvoir faiblement complexant par rapport aux autres acides tels que l'acide chlorhydrique ou nitrique et par sa forte résistance aux phénomènes d'oxydoréduction ainsi qu'à la décomposition thermique. Les expériences de spéciation ont été menées en variant les paramètres physico-chimiques (concentration de Tc, acidité, température). La spéciation du technétium dans l'acide sulfurique concentré a été également étudiée dans le but d'établir une comparaison entre le comportement du Tc dans ces deux acides dont chacun présente un groupement sulfonyle. Cette étude permettra aussi de mieux comprendre les similitudes qui ont été relevées pour la spéciation de Tc dans ces deux milieux.

Dans la première partie, nous donnons un aperçu général sur la chimie du technétium en fonction de son degré d'oxydation, de la nature du milieu et du pH. Un intérêt particulier sera porté dans cette partie aux propriétés physico-chimiques de Tc en milieu acide.

La deuxième partie s'attache à décrire les procédures expérimentales ainsi que les différentes techniques mises en œuvre pour étudier la spéciation du technétium dans les acides triflique et sulfurique en absence et en présence d'irradiation α . Dans ce chapitre, nous détaillerons les techniques de spectroscopie UV-visible et d'absorption X et la méthode de radiolyse α . La description des outils numériques au sein de la DFT est présentée dans ce chapitre.

L'étude de la chimie de Tc(VII) dans l'acide trifluorométhanesulfonique (HTFMS) en absence d'irradiation externe est abordée dans le troisième chapitre. L'évolution de Tc en fonction du temps a été suivie par spectrophotométrie en variant chaque fois un des paramètres physico-chimiques qui sont la concentration de Tc, la concentration de l'acide et la température. Un suivi cinétique de la réduction de Tc dans ces conditions a été réalisé dans le but de mieux comprendre les effets de ces paramètres sur la spéciation de Tc.

Nous consacrons ensuite le quatrième chapitre à la présentation de nos résultats obtenus par la radiolyse α de Tc(VII) à différentes concentrations de l'acide triflique de l'acide sulfurique. En ayant recours à diverses méthodes d'analyse et de mesures qualitatives et quantitatives, les mécanismes de la radiolyse α de Tc sont discutés. Une comparaison entre le comportement radiolytique de Tc dans HTFMS et H₂SO₄ sera abordée à la fin de ce chapitre.

Dans le cinquième chapitre de ce travail, nous proposons d'étudier la réduction chimique de Tc(VII) dans HTFMS et H₂SO₄ par SO_{2(g)}. Le choix de SO₂ est basé sur le fait que l'on a démontré la production de ce gaz sous irradiation α de HTFMS et H₂SO₄. Les résultats de réduction chimique seront ainsi comparés avec ceux de la réduction radiolytique.

La caractérisation structurale par spectroscopie d'absorption X des espèces de Tc réduites sous irradiation α a fait l'objet de ce dernier chapitre. Nous allons présenter en première partie l'analyse de la région XANES qui permettra d'identifier les degrés d'oxydation formels des espèces de Tc. L'identification des structures locales autour du Tc est basée sur l'exploitation de la région EXAFS. Les résultats d'ajustement des spectres EXAFS à l'aide des modèles théoriques calculés par DFT seront exposés dans la deuxième partie de ce chapitre.

Chapitre I

Généralités sur la chimie du technétium

Chapitre I. Généralités sur la chimie du technétium

Durant des années, la connaissance des propriétés physico-chimiques du technétium s'améliorait grâce à plusieurs études qui ont été lancées depuis sa découverte. Cependant, ces études restent insuffisantes pour dévoiler toutes les caractéristiques de cet élément en raison de la complexité de la chimie du technétium.

Avant toute description de nos études expérimentales, un rappel des généralités ainsi qu'une reprise en résumé des résultats disponibles sur la chimie du technétium s'avèrent nécessaires.

I.1. Technétium : découverte et caractéristiques générales

Le technétium (Tc) (Numéro atomique 43 et configuration électronique $[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$) fait partie des métaux de transition radioactifs. Cet élément de transition a été découvert par Carlo Perrier et Emilio Segré en 1937 suite au bombardement du molybdène avec les deutérons. Résultant de la transmutation du Mo, le technétium, comme son nom l'indique, était le premier élément produit artificiellement. Comme la figure I.1 le montre, la désintégration du ^{99}Mo s'accompagne de la formation de technétium 99 à l'état métastable. Etant tout simplement l'isomère nucléaire de ^{99}Tc et ayant une courte période radioactive, le ^{99m}Tc donne du ^{99}Tc par transition isomérique avec émission de rayonnements γ et de quelques électrons de conversion interne. Du point de vue de la stabilité, le technétium est l'élément le plus léger de ceux découverts par création artificielle qui ne possède pas d'éléments stables, ce qui explique sa quasi-inexistence sur terre à l'état naturel. Néanmoins, Kenna et Kuroda ^[Kenna-1961 ; Kenna-1964] ont pu isoler et identifier de très faibles teneurs (0,25-0,31 ppt) en ^{99}Tc comme produit spontané de fission de l' ^{238}U dans la pechblende de la République Démocratique du Congo. Bien que le technétium soit très rare dans la nature, il est produit en quantités significatives dans les réacteurs nucléaires par fission de l' ^{235}U . Cependant, une quantité considérable de Tc a été relâchée dans l'atmosphère suite aux essais et aux accidents nucléaires. Uchida et al. ont déterminé la concentration du technétium dans le sol d'une zone distante de 30 km de Tchernobyl par ICP/MS, ces concentrations ont été deux fois plus grandes que celles mesurées dans des régions moins affectées par l'accident. En plus de ces faibles teneurs détectées sur terre, il a été démontré que quelques étoiles de type géantes rouges contiennent des raies d'absorption dans leurs spectres correspondant à la présence du technétium ^{[Cosner-1984] [Robert-1989]}. La mise en évidence de cet élément dans les géantes rouges présentait la preuve de la production des éléments lourds (nucléosynthèse) dans les étoiles.

L'isotope du technétium le plus étudié est le ^{99}Tc . Toutefois, il existe 36 isotopes pour ce métal de transition de masse comprise entre 85 et 120 [Audi-2012]. On distingue trois isotopes dont les périodes radioactives sont les plus élevées, à savoir le ^{97}Tc , le ^{98}Tc et le ^{99}Tc (Tableau I.1).

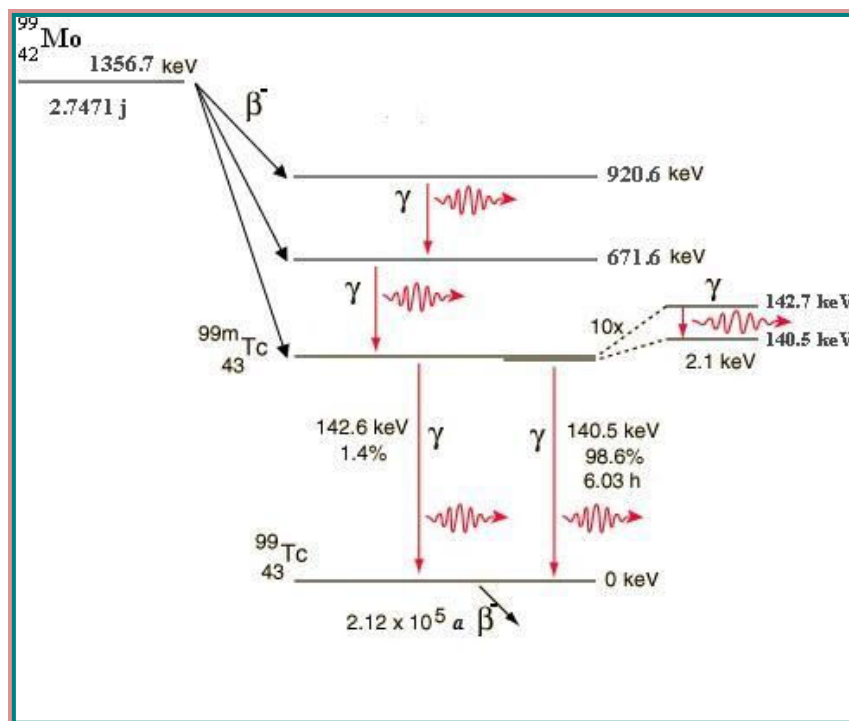


Figure I. 1. Schéma de formation et de désintégration du technétium

Isomère	Période radioactive	Mode de désintégration	Energie de désintégration (MeV)	Produit de désintégration
97	2,6 Ma	C.E	0,320	^{97}Mo
98	4,2 Ma	β^-	1,796	^{98}Ru
99	211 100 a	β^-	0,294	^{99}Ru

Tableau I. 1. Les isotopes les plus stables du technétium.

Les domaines d'application du technétium sont multiples. En effet, le technétium est principalement connu en médecine nucléaire pour ses nombreuses applications diagnostiques. Grâce à l'émission des rayons γ , le Tc(99) à l'état métastable est considéré aujourd'hui comme le traceur de choix en pathologie thyroïdienne conventionnelle. Les rayons γ sont absorbés loin de l'organe examiné ce qui minimise les dangers pour la matière vivante. Quant à l'ion

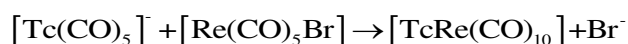
pertechnétate TcO_4^- , il a été proposé comme un inhibiteur fort de la corrosion anodique des aciers doux dans les systèmes de refroidissement fermés bien que son activité radioactive pose des problèmes de sûreté. [Cartledge-1956]

I.2. Les états d'oxydation du technétium

La configuration électronique du technétium $[\text{Kr}] 4d^5 5s^2$ révèle sept électrons de valence ce qui justifie l'existence d'un grand nombre de degrés d'oxydation non seulement pour cet élément mais aussi pour tous les éléments de ce groupe. Le technétium, quant à lui, possède huit degrés d'oxydation allant de $-I$ à $+VII$. Dans cette partie, nous allons mettre l'accent sur les différentes formes chimiques de technétium proposées dans la littérature pour chaque degré d'oxydation. Lors de cette description, une attention particulière va être portée sur les états d'oxydation les plus stables en solution aqueuse, à savoir les états IV et VII de Tc .

I.2.1. Degré d'oxydation (-I)

C'est l'état d'oxydation le plus rare du Tc . Il a été observé lors de la formation de complexes avec les ligands carbonyles CO^- . Une solution a été préparée par addition d'un amalgame de sodium à $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ dans un milieu THF. Le spectre infrarouge enregistré montre la présence de deux bandes respectivement à 1911 cm^{-1} et 1865 cm^{-1} relatives au complexe $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$ par analogie avec les spectres de $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}$). [Hileman-1962] Gary et al. ont utilisé les propriétés nucléophiles de $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$ pour la préparation des décacarbonyles de métaux mixtes [Gary-1981]. La réaction de préparation de $[\text{TcRe}(\text{CO})_{10}]$ est mentionnée ci-dessous :



I.2.2. Degré d'oxydation (0)

Pour ce degré d'oxydation, il s'agit soit des complexes du $\text{Tc}(0)$ soit du technétium à l'état métallique. Les études sur le $\text{Tc}(0)$ ont été beaucoup plus élaborées que celles concernant l'état d'oxydation $-I$. Les complexes de $\text{Tc}(0)$ trouvent leurs larges applications dans le domaine radiopharmaceutique. Alberto et al. ont étudié les propriétés des ions organométalliques aquo ainsi que leur stabilité en fonction du pH. [Alberto-1999] Ayant une grande utilité synthétique, $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ est le complexe le plus connu. C'est un dimère incolore de propriété diamagnétique. Les études par spectroscopie d'absorption X ont dévoilé un isomorphisme de structure avec ses analogues $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [Bailey-1965] où les ions de technétium sont en coordinence octaédrique. D'autres études développées par Kaden et al. ont mis le point sur les complexes diazotés du Tc préparés à partir de la réduction de $\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2$. [Kaden-1981]

Le technétium métallique peut être obtenu par plusieurs procédures, parmi les quelles nous pouvons citer :

1- La réduction du pertechnétate par l'hydrogène à 500°C. [Schwochau-1981] Cette voie de synthèse requiert certaines mesures de sécurité résultantes du risque d'explosion de ces réactions fortement exothermiques.

2- La décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_2\text{TcCl}_6$ sous atmosphère inerte à 600°C selon la réaction : $(\text{NH}_4)_2\text{TcCl}_6 \rightarrow \text{Tc} + 2\text{NH}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{Cl}_2$. [Eakens-1963]

3- Réduction électrochimique de TcCl_6^{2-} dans un liquide ionique ou de TcO_4^- dans une solution acide d'oxalate d'ammonium. [Box-1965]

I.2.3. Degré d'oxydation (I)

Les complexes de Tc (I) ont la configuration électronique d^6 et sont diamagnétiques. L'une des caractéristiques notables de cet état d'oxydation, c'est qu'il existe un nombre considérable de complexes de Tc qui peuvent être préparés dans les milieux aqueux avec des rendements élevés. Par conséquent, la chimie de Tc(I) a été intensivement étudiée. Elle est spécifiquement destinée aux applications médicales. Des complexes monomères ($\text{Tc}(\text{CO})_6\text{X}$, X=halogénure) et dimères ($[\text{Tc}(\text{CO})_4\text{X}]_2$) de carbonyle à ce dessein ont été mis en œuvre et structuralement identifiés par Infra-Rouge (IR). [Hileman-1962] La stabilité des complexes de Tc(I) dépend étroitement des ligands intervenant dans les réactions de complexation. Schwochau et al. ont décelé une instabilité de $\text{K}_5\text{Tc}_5(\text{CN})_6$ dans l'air et sa propension à s'oxyder pour former des complexes de cyanure de valences plus élevées en technétium, bien que ce composé possède la configuration électronique d'un gaz rare. [Schwochau-1962]

Certains complexes isonitriles ont été caractérisés par IR, résonance magnétique protonique (RMP), conductimétrie, voltamétrie cyclique et par spectrométrie de masse à désorption de champ (FDMS). Les résultats expérimentaux obtenus ont démontré que ces composés sont stables dans l'air et dans l'eau et solubles dans les solvants organiques polaires.

I.2.4. Degré d'oxydation (II)

Le premier composé déclaré était le $\text{trans}-(^{99\text{m}}\text{Tc}^{\text{II}})(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ en 1959 . [Fergusson-1959]
Des complexes analogues ont été subséquemment obtenus, à savoir le bis-1,2-diphenylphosphinoéthane de technétium II. [Seifert-1992] De nombreuses espèces monomères de Tc(II) ont été identifiées. Les milieux complexants les plus étudiés sont les milieux halogénés, sulfatés et azotés. Nous pouvons citer, par exemple, les complexes halogénés $[\text{Tc}^{\text{II}}\text{Br}_4]^{2-}$ [Archer-1989] et $[\text{Tc}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]^0$ [Libson-1988]. Généralement, la géométrie de coordination est un octaèdre distordu pour ces espèces monomères. En revanche, cette géométrie n'est plus stable quand il s'agit de formes polynucléaires de Tc(II). Par exemple, Kryuchov et al. ont étudié la structure du composé $\text{K}_2\text{Tc}_2\text{Cl}_6$ qui a été décrite comme une chaîne infinie de l'unité Tc_2Cl_8 ayant la symétrie D_{4d} . [Kryuchkov-1986]

I.2.5. Degré d'oxydation (III)

La configuration électronique d^4 du Tc (III) fournit une densité électronique suffisamment élevée aux ligands par rétrocoordination et permet ainsi d'obtenir des complexes stables. Par conséquent, les arsines (AsH_3), les carbonyles, les polycarboxylates aminés (EDTA, DTPA, HIDA) sont capables de stabiliser le Tc (III). Certains complexes ont été étudiés en détail tel est le cas de $[\text{TcCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ [Mazzi-1980] et $[\text{TcD}_2\text{X}_2]^+$ [Hurst-1981 ; Kirchoff-1987] (avec D= phosphine ou arsine et X= halogénure). En milieu non complexant, le technétium à l'état d'oxydation III est instable. Il tend à se réoxyder à des pH inférieurs à 4. En solution aqueuse, la réaction de Tc (III) avec le peroxyde d'hydrogène mène immédiatement à l'oxydation du technétium à l'état VII.

I.2.6. Degré d'oxydation (IV)

Il s'agit du degré d'oxydation le plus stable issu de la réduction de Tc (VII). Le premier produit découvert en Tc (IV) était le dioxyde du technétium TcO_2 . En conditions anoxiques, TcO_2 est principalement la forme la plus stable.

$\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a été également utilisé pour la synthèse des composés de Tc(IV). Par comparaison avec son congénère le rhénium, TcO_2 est faiblement paramagnétique.

La solubilité de $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a été étudiée dans divers milieux. En solution perchlorate, Sundrehagen a réussi à identifier les formes monomères $\text{TcO}(\text{OH})_2$ et $\text{TcO}(\text{OH})^+$ protonées et la forme dimère $(\text{TcO}(\text{OH})_2)_2$. [Sundrehagen-1979]

En milieu complexant, de nombreux complexes de Tc(IV) ont été mis en évidence. Quelques exemples en sont donnés dans le paragraphe qui suit.

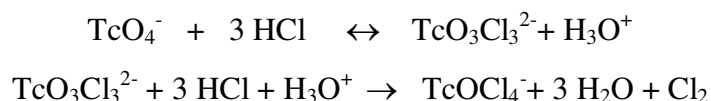
I.2.7. Degré d'oxydation (V)

Il s'agit du degré d'oxydation le plus utilisé dans le domaine médical. Tc (V) a une configuration électronique d^2 , il est diamagnétique ou faiblement paramagnétique. Selon Chatt et al., ces propriétés proviennent de la distorsion orbitale induite par le groupe polaire Tc-X (X=O, N ou S). [Chatt-1964]

De nombreux complexes d'oxotechnétium ont été structuralement caractérisés. Des formes monomères, TcO^{3+} et TcO_2^+ (trans), et polymères, $Tc_2O_3^{4+}$ et $Tc_2O_2^{6+}$ ont été identifiées. Cependant, il existe des complexes qui ne contiennent pas de groupes oxo tels que TcF_5 , $KTcF_6$ et $[Tc(\text{diars})_2 Cl_4]^+$.

Les études structurales des complexes de Tc (V) se sont majoritairement reposées sur les techniques cristallographiques. La géométrie de ces complexes dépend intégralement de la nature de/ ou des ligands mis en jeu. Le nombre de coordination peut s'élever à cinq, six voire sept tel est l'exemple de TcO^{3+} , TcO_2^+ (trans) et $Tc_3O_3^{4+}$.

La stabilité des complexes de Tc (V) résultant de la réduction de TcO_4^- varie selon les ligands présents dans le milieu. Lorsqu'il s'agit de ligands non complexants comme par exemple la bipyridine, les complexes halogénés de Tc (V) ayant la forme $TcOX_4^-$ (X= Cl, Br, I) sont instables. Ils s'hydrolysent rapidement et se dismutent en Tc (IV) et Tc (VII). La stabilisation des complexes du Tc a plutôt lieu en présence de ligands complexants. En réalité, il existe un large groupe de ligands, symétriques ou asymétriques, bidentate, tridentate, tetradentate ou pentadentate capables de stabiliser les oxotechnétium (V) et qui peut comprendre des atomes donneurs O, N, S, As ou P [Mazzi-1989]. Prenons l'exemple du milieu chloré, l'étude de la réaction du pertechnétate avec HCl relativement concentré contribue à la formation d'un complexe jaune, attribué à $TcO_3Cl_3^{2-}$, suivi d'une réduction rapide en Tc (V) sous la forme $TcOCl_4^-$. Le mécanisme de réduction de Tc (VII) en Tc (V) présenté ci-dessous a été proposé par Davison et al. [Davison-1982]



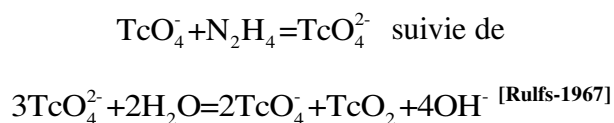
Il résulte de l'étude précédente que la cinétique de la réaction de dismutation de Tc (V), présent sous la forme $TcOCl_4^-$, devient extrêmement lente pour des concentrations en HCl qui dépassent 2M.

En milieu sulfurique, la stabilisation de Tc (V) a été également observé en présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Les résultats d'analyse du comportement de Tc (IV) dans ce milieu montrent que l'augmentation de la concentration initiale de H₂O₂ ou la diminution de la concentration de Tc (IV) stabilise les états d'oxydation V et VI. L'oxydation de Tc (IV) par excès de peroxyde d'hydrogène est accompagnée de l'incorporation de l'ion peroxyde dans la sphère de coordination de Tc et ainsi la formation immédiate, 2 à 3 min après le déclenchement de la réaction, du peroxyde de technétium (V) $Tc(O_2)_x^{(5-2x)+}$ caractérisé par une bande qui absorbe à 500 nm en UV- visible. [Tumanova-2008]

I.2.8. Degré d'oxydation (VI)

Dans la plupart des milieux aqueux, les oxo-anions de Tc (VI) tel que TcO_4^{2-} sont instables. D'après Cobble [Cobble-1964], cette instabilité se manifeste par la dismutation de TcO_4^{2-} en TcO_2 et TcO_4^- .

En milieu alcalin, l'hydrazine est susceptible de réduire Tc (VII) à l'état (VI), les réactions envisagées sont les suivantes :



En milieu sulfurique très concentré, l'état d'oxydation VI est stabilisé et le complexe peroxyde cationique $Tc(O_2)_{x-1}^{[6-2(x+1)]+}$ est identifié à la concentration $[H_2SO_4]=16M$ en présence de H₂O₂. [Tumatova-2008]

I.2.9. Degré d'oxydation (VII)

Dans la plupart des cas, l'étude de la chimie du technétium passe par le pertechnétate comme produit de départ. En conditions oxydantes, l'anion pertechnétate TcO_4^- présente la forme la plus stable à pH > 4. Sa sorption sur la phase solide du sol est à la fois très faible et réversible [Echevarria-1997] ce qui rend sa mobilité extrêmement élevée dans ces conditions. Du point de vue structural, le pertechnétate d'ammonium est de structure tétragonale et de propriété diamagnétique. Les ions pertechnétate et ammonium sont maintenus par des liaisons hydrogène. Cette espèce a été largement étudiée par résonance nucléaire quadripolaire (RNQ) et diffraction des rayons X (DRX). La préparation des cristaux est effectuée par évaporation lente de la solution du pertechnétate d'ammonium. Les études cristallographiques effectuées par Faggiani et al. révèlent une augmentation imprévue de la distance Tc-O avec la diminution de la

température. [Faggiani-1980] A 25°C, les angles (°) ainsi que les distances interatomiques (Å) sont mentionnés dans le tableau I.2.

En milieu fortement acide, c'est l'acide pertechnétique qui est prédominant. Etant donné que la mobilité de Tc (VII) est étroitement liée à sa forme chimique, la présence de certains complexants peut l'immobiliser. L'exemple des ions sulfures montre une immobilisation du pertechnétate par formation de Tc_2S_7 [Chen-2000]. Par analogie avec les homologues du technétium, il existe plusieurs points de similitude entre les pertechnétates et les permanganates sauf que le pouvoir oxydant de ces derniers est plus élevé.

Le pertechnétate de sodium est utilisé dans la plupart des études électrochimiques du technétium.

298 K	
Distance interatomique (Å)	Tc-O 1.702
	N--H 0.77
	O--H 2.27
	O--H 2.44
	O--O 3.194
	N--O 2.899
	N--O 2.984
Angle (°)	O--Tc--O 110.2
	O--Tc--O 109.1
	H-N-H 114
	H-N-H 107
	N-H-O 139
	N-H-O 129

Tableau I. 2. Distances et angles des liaisons interatomiques mesurées pour le pertechnétate d'ammonium. [Faggiani-1980]

I.3. Comportement du technétium en milieu complexant

I.3.1. En milieu carbonaté

Les ions carbonates sont souvent présents dans les systèmes naturels telles que les eaux souterraines et les eaux de surface d'où l'intérêt d'étudier le comportement du technétium dans ce milieu. Pour des concentrations supérieures à 0,1M de carbonate, les propriétés oxydoréductrices du technétium ont été étudiées. La réduction électrochimique du pertechnétate et la mise en solution de K_2TcCl_6 en milieu carbonaté mènent à la formation du dioxyde de Tc(IV) ou de complexes carbonatés de Tc(IV) et/ou Tc(III) de formule générale $Tc(CO_3)_q(OH)_n^{4-n-2q}$ et/ou $Tc(CO_3)_q(OH)_{n+1}^{3-(n+1)-2q}$. [Ben Said-1999] Le diagramme de Pourbaix du technétium en milieu carbonaté, présenté dans la figure I.2, a été établi par Alliot et al. en se basant sur les données thermodynamiques fournies par Rard [Rard-2005] et qui sont mentionnées dans le tableau I.3 :

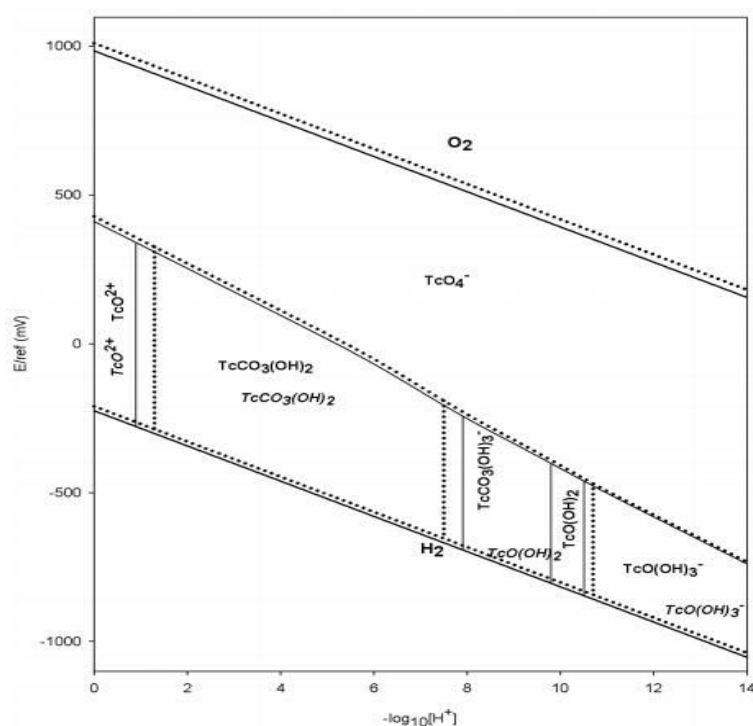


Figure I. 2. Diagramme de Pourbaix du technétium en milieu carbonaté 0,6 M (ligne continue) et 0,06 M (ligne discontinue) à 25°C. [Alliot-2009]

Les complexes carbonatés $TcCO_3(OH)_{2(aq)}$ et $TcCO_3(OH)_3^-$ sont les seuls complexes aqueux non hydrolytiques de Tc (IV). La stabilité de $TcO(OH)_2$ diminue au fur et à mesure que la concentration en bicarbonate augmente ce qui favorise la formation de $TcCO_3(OH)_3^-$.

En effet, la nature du complexe carbonaté de Tc(IV) joue un rôle important sur la solubilité du technétium ainsi que sa mobilité dans une matrice géologique. En milieu bicarbonate, Wildung et al. ont proposé la formation d'une espèce carbonatée soluble, chargée négativement et dont la mobilité électrophorétique outrepassait celle de Tc (VII). Cette espèce est susceptible d'être prédominante sur des valeurs de pH neutre et basique. [Wildung-2000] Etant donné que les complexes aqueux anioniques ne sont pas aisément adsorbés sur les matrices géologiques pour de telles conditions de pH, la migration du technétium dans les environnements géologiques réducteurs sera importante dans ce cas.

$TcO_4^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow TcO(OH)_2 + H_2O$	$E_{TcO_4^- / TcO(OH)_2}^0 = 579 \pm 16 \text{ mV}$
$TcO_4^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow TcO_2 \cdot xH_2O + (2-x)H_2O$	$E_{TcO_4^- / TcO_2}^0 = 746 \pm 12 \text{ mV}$
$2H^+ + TcO(OH)_2 \leftrightarrow 2H_2O + TcO^{2+}$	$\log_{10}K_1 \approx 4$
$H^+ + TcO(OH)_2 \leftrightarrow H_2O + TcO(OH)^+$	$\log_{10}K_2 \approx 2.5 \pm 0.3$
$H_2O + TcO(OH)_2 \leftrightarrow H^+ + TcO(OH)_3^-$	$\log_{10}K_3 \approx -10.9 \pm 0.4$
$TcO_2 \cdot 1.6H_2O \leftrightarrow TcO(OH)_2 + 0.6H_2O$	$\log_{10}K_s \approx -8.4 \pm 0.5$
$2H^+ + CO_3^{2-} + TcO(OH)_2 \leftrightarrow H_2O + TcCO_3(OH)_2$	$\log_{10}K_4 \approx 19.3 \pm 0.3$
$H^+ + CO_3^{2-} + TcO(OH)_2 \leftrightarrow TcCO_3(OH)_3^-$	$\log_{10}K_5 \approx 11.0 \pm 0.6$
$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	$\log_{10}K_{a2} \approx -10.329 \pm 0.020$
$CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	$\log_{10}K_{a1} \approx -6.354 \pm 0.020$

Tableau I. 3. Données thermodynamiques des composés du technétium en milieu carbonaté.

I.3.2. En milieu chloré

Les chlorures et les oxochlorures de technétium ont été préparés et caractérisés sans ambiguïté pour la première fois en 1971 par Guest et Lock à partir du Tc métallique. [Guest-1972] Dans la figure I.3 récapitulant le système Tc-Cl établi, le tétrachlorure de technétium $TcCl_4$ est produit par chloration du Tc à 300°C. Cette réaction contribue aussi à un mélange d'oxochlorures de Tc qui, par dégradation photochimique, mènent à la stabilisation de l'oxo-complexe $TcOCl_3$.

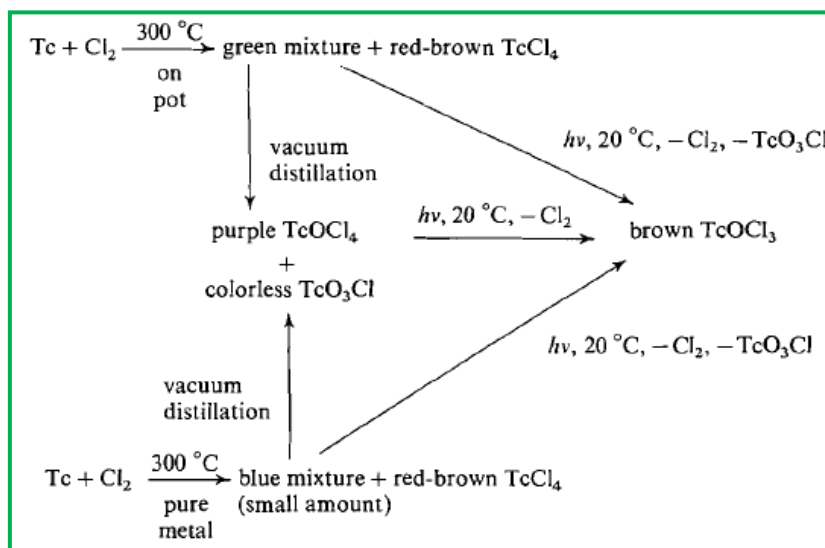
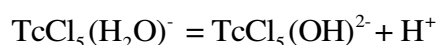


Figure I. 3. Préparation des chlorures et des oxochlorures de technétium à partir du Tc métallique. [Guest-1972]

L'acide chlorhydrique prend également une place assez importante dans le groupe de réactifs utilisés pour réduire le pertechnétate. Les sels de TcCl_6^{2-} sont très connus dans les réactions de substitution avec plusieurs ligands. En milieu HCl 1M, les ligands de chlorure sont substitués par d'autres types de ligands tels que H_2O , OH^- ou bien O^{2-} en suivant une cinétique lente. Une formulation générale des complexes formés a été proposée par Ben Said et al., $\text{TcCl}_m(\text{H}_2\text{O})_{6-m}^{(4-m)+}$. En ayant recours aux techniques de spéciation UV-visible, Raman et EXAFS, les deux produits d'hydratation $\text{TcCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^-$ et $\text{TcCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de TcCl_6 sont les espèces les plus probables. [Ben Said-2000]

Le milieu chloré a été fortement exploité grâce à l'effet stabilisant des ions chlorures. Liu et al. [Liu-2005] ont eu recours à l'électrophorèse capillaire pour la séparation des espèces TcCl_6^{2-} et $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ de Tc(IV) en milieu chloré. TcCl_6^{2-} est stable pour une concentration en HCl de 3 M à 12 M. Pour une acidité plus faible, $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ est le premier produit d'hydratation formé de Tc(IV). Il est caractérisé par trois bandes d'absorption en UV-Visible qui représentent les transferts de charge entre Tc et Cl. La mobilité de $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ a été estimée pour la première fois par $2,13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. L'augmentation progressive du pH mène ultérieurement à la formation de nouvelles espèces monomères, probablement $\text{TcCl}_5(\text{OH})^{2-}$ selon la réaction suivante :

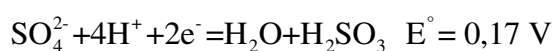


Des espèces polymères ont été également identifiées en milieu chloré. Les différents mécanismes réactionnels menant à l'espèce polymère $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ ont été étudiés par Poineau. La mise en solution de TcCl_6^{2-} en milieu chloré dans la gamme de pH comprise entre 0 et 1,5 mène à la formation du produit hydraté $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ qui, par condensation, conduit à la formation du

dimère $\text{Tc}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$. La transformation de $\text{Tc}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ en $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ est accompagnée d'une cyclisation de la structure, à savoir un passage de la structure linéaire $[\text{Tc}-\text{O}-\text{Tc}]$ à la structure pontante $[\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}]^{4+}$. L'augmentation du pH mène à la précipitation de $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. [Poineau-2004]

I.3.3. En milieu sulfate

L'acide sulfurique, qui est un acide minéral fort, est un produit industriel de première importance qui trouve de très nombreuses applications, notamment dans les processus de réduction du pertechnétate. Les potentiels standards de réduction ont été calculés à partir des données thermodynamiques des deux réactions suivantes :

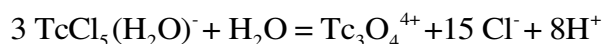


Dans une solution d'acide sulfurique concentré, le complexe $\text{Tc}^{(\text{VII})}_2\text{O}_7$ anhydre a été proposé comme forme intermédiaire. [Alberto-2003] On décèle une absence totale de toute espèce réduite à une forte concentration d'acide. Une étude récente a été effectuée par Poineau et al. sur la spéciation du technétium en milieu H_2SO_4 entre 2 et 18 M. Les résultats montrent l'instabilité des ions pertechnétates et la formation d'une solution jaune dans $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 12 \text{ M}$. L'espèce formée a été caractérisée et identifiée par les techniques de RMN, UV-visible et EXAFS. Les ajustements du spectre EXAFS indiquent la présence de l'espèce heptavalente protonée $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ résultant de la dissolution de KTcO_4 dans l'acide sulfurique à 12M. En milieu H_2SO_4 13 M, la réduction chimique de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ par le méthanol conduit à la stabilisation de complexes sulfatés de $\text{Tc}(\text{V})$. Les composés $[\text{Tc}^{(\text{V})}\text{O}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]$ et $[\text{Tc}^{(\text{V})}\text{O}(\text{HSO}_4)_3\text{OH}]^-$ ont été proposés. [Poineau-2013]

I.3.4. En milieu chloro-sulfaté

La chimie du technétium IV a été également étudiée en milieu chloro-sulfaté en vue d'évaluer la stabilité des complexes chlorés vis-à-vis des complexes sulfatés. Les analyses EXAFS et XANES effectuées par Vichot et al. sur les produits électrochimiques de TcO_4^- dans les milieux sulfatés et chlorosulfatés mettent en évidence l'espèce polymère $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}(\text{H}_2\text{O})_p$ à $\text{pH}=1,5$ avec $n>2$. [Vichot-2002 ; Vichot-2003] Ces résultats ont été justifiés par l'existence de la liaison Tc-Tc à 2,5 Å et par l'absence des ions chlorures dans la première sphère de coordination du complexe formé.

La réaction ci-dessous a été envisagée pour des acidités relativement fortes :

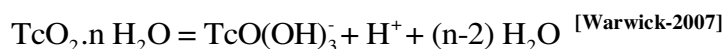


I.3.5. En milieu aminopolycarboxylique

La spéciation du technétium en présence des aminocarboxylates (EDTA, NTA, etc...) est principalement liée aux recherches effectuées en médecine nucléaire. [Agha-1979 ; Chatterjee-1991] De nombreux complexes ont été structuralement identifiés tels que $[(\text{H}_2\text{EDTA})^{\text{IV}}\text{Tc}(\mu\text{-O})_2]^{\text{IV}}\text{Tc}(\text{H}_2\text{EDTA})].5\text{H}_2\text{O}$ [Burgi-1981] et $(\text{Na}_2[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NTA})])$. [Lipowska-2009]

En milieu alcalin, les expériences effectuées par Luckens et al. sur les solutions de pertechnétate et en présence de composés organiques prouvent que les ions TcO_4^- sont réduits par les électrons hydratés produits par la radiolyse de l'eau. Les premiers résultats obtenus montrent qu'aucun des ligands carboxylates, citrates, EDTA ou NTA forme des complexes dans une solution alcaline. Sous ces conditions, $\text{TcO}_2.2\text{H}_2\text{O}$ est le seul produit formé. [Luckens-2006]

Quant à la solubilité de Tc(IV) à pH très élevé, une étude récente lancée par Warwick et al. démontre une augmentation de la solubilité de Tc(IV) en milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 13,5$) interprétée par la formation de $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ selon la réaction:



I.4. Comportement du technétium sous irradiation

La chimie du technétium sous rayonnement a été étudiée. En milieu alcalin, les expériences de la radiolyse (α et γ) du Tc sont principalement dédiées aux problématiques de stockage des déchets nucléaires. En effet, dans les milieux naturels, le technétium peut exister sous différents états d'oxydation. Pour des conditions oxydantes, le Tc existe à l'état d'oxydation (VII) sous forme d'anion pertechnétate, très mobile et présentant peu d'interactions avec les solides inorganiques (minéraux, roches). Ceci peut être à l'origine de risques radiologiques dans le cas d'une dispersion de ce radioisotope dans l'environnement. Pour des conditions réductrices, l'état d'oxydation le plus stable en absence d'agents complexants (carbonates, chlorures, etc...) est l'état IV sous la forme d'oxyde $\text{TcO}_2.x\text{H}_2\text{O}$. Ce produit est très peu mobile dans les argiles et les sédiments. [Sawatsky-1991 ; Anderson-1992] Cependant, la présence de rayonnements ionisants peut perturber l'équilibre du système $\text{Tc(VII)}/\text{Tc(IV)}$. Par exemple, Lefort et al. ont montré que $\text{Tc}^{\text{(IV)}}\text{O}_2$ est oxydé en Tc(VII) sous irradiation γ en milieu alcalin [Lefort-1963] alors que le Tc(VII) est radiolytiquement réduit en Tc(IV) par radiolyse pulsée. [Pikaev-1977 ; Heller-Grossman-1981].

En milieu carbonaté, l'effet de l'irradiation gamma sur le technétium a été étudié. [Ben Said-2001]
 Les résultats obtenus montrent que la formation des radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ induit la réoxydation des états intermédiaires du Tc et par la suite la stabilisation de l'état d'oxydation +VII contrairement à ce qui a été proposé dans la littérature. [Deutsch-1978 ; Libson-1989]

En milieu acide, la stabilité de Tc (IV) dans l'acide chlorhydrique (3 M) sous irradiation alpha dans une gamme de pH comprise entre 0,3 et 2,5 a été étudiée. [Poineau-2005] Les résultats ont montré une stabilité de TcCl_6^{2-} tandis que les complexes $\text{Tc}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$, $\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ et $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ ont tendance à s'oxyder en TcO_4^- . Une classification de la stabilité de ces complexes a été reporté comme suit : $\text{TcCl}_6^{2-} > \text{Tc}_2\text{OCl}_{10}^{4-} > \text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})^- > \text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$. En milieu sulfurique (pH=1,8), Sekine et al. montrent par spectrophotométrie UV-visible que l'ion pertechnétate est réduit en Tc(IV) polymère. Les résultats obtenus par microscopie électronique à transmission (MET) révèlent la formation radiolytique des espèces colloïdales $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. [Sekine-2004] Le mécanisme de réduction radiolytique suivant a été proposé : [Sekine-2002]

Réduction de Tc(VII) par les radicaux hydrogènes : $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_4^- + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{Tc}^{(\text{VI})}\text{O}_4^{2-}$

Dismutation de Tc(VI): $2\text{Tc}(\text{VI}) \rightarrow \text{Tc}(\text{VII}) + \text{Tc}(\text{V})$ ($k=1,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

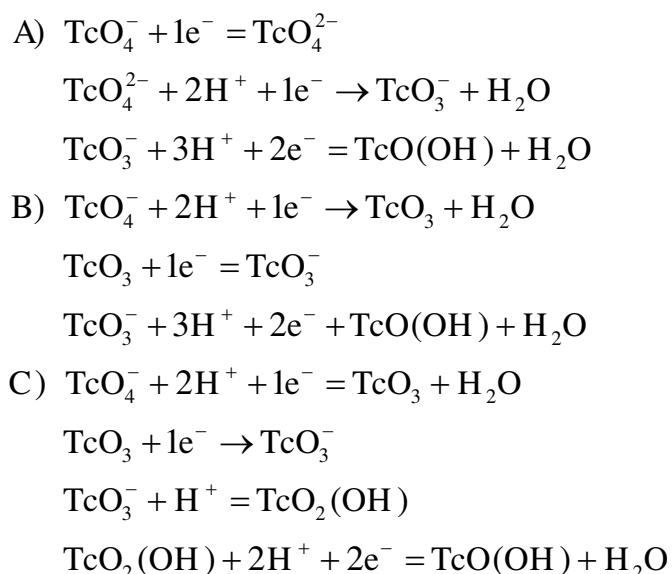
Dismutation de Tc(V): $2\text{Tc}(\text{V}) \rightarrow \text{Tc}(\text{VI}) + \text{Tc}(\text{IV})$ ($k=1,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

I.5. Etude électrochimique du technétium

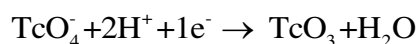
Le comportement électrochimique du technétium dépend de plusieurs paramètres, à savoir le type de l'électrode, le pH, la nature des ligands, etc.

I.5.1. Comportement électrochimique du technétium VII en milieu acide complexant

De nombreuses techniques électrochimiques ont été mises en exploitation par Pihlar [pihlar-1979] afin d'étudier la réduction du technétium VII en milieu chloré. Les résultats polarographiques et coulométriques obtenus montrent une réduction de Tc (VII) en Tc (III) ce qui est en concordance avec la littérature. [Mazzocchin-1974 ; Grassi-1978] Partant de la base que le Tc (III) se trouve très souvent sous la forme hydrolysée, les mécanismes de réduction suivants ont été proposés pour un domaine de pH compris entre 0,5 et 4 :



Le recours à la voltammétrie cyclique prouve qu'il s'agit d'un phénomène de réduction totalement irréversible donnée par la réaction générale :



A pH > 4, la réduction de Tc (III) est limitée par l'adsorption de quelques intermédiaires sur la surface de mercure tels que TcO_3 ou TcO_2 . Dans des milieux extrêmement acide, l'utilisation d'une électrode de mercure n'est pas recommandé en raison de sa dissolution observée à partir de pH < 0,5 ce qui inhibe une évaluation fiable des paramètres courant-tension.

La réoxydation du Tc (III) à l'état IV ou V peut avoir lieu par polarographie impulsionnelle inverse selon la nature du ligand présent en solution [Russell-1977 ; Russell-1978]. Cependant, ce phénomène de réoxydation ne peut avoir lieu en milieu acide avec une électrode de mercure étant donné que l'oxydation de l'électrode se produit la première.

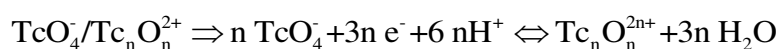
Il a été prouvé dans la littérature que les réactions mises en jeu sont dans la plupart irréversibles à l'exception du couple redox Tc (IV)/ Tc (III) où sa réversibilité a été établie dans des milieux acides bien particuliers. Schwochau et al. ont montré que le complexe isothiocyanate de technétium (IV/V) est réversible sur une électrode de platine dans l'acide sulfurique 1M [Schwochau-1973], mais Trop et al. déclarent qu'il s'agit plutôt du couple Tc (III/IV). [Trop-1980] Le comportement réversible pour le couple Tc (III/IV) a été étudié dans divers milieux, à savoir les milieux halogénés sur des électrodes en or [Muenze-1975], isothiocyanate sur le platine [Schwochau-1973], les dérivés phosphatés [Russell-1979] et les hydrocarboxylates dans le mercure. [Russell-1980]

I.5.2. Comportement électrochimique du technétium en milieu acide non complexant

En milieu non complexant, plusieurs espèces oxo et hydroxo du technétium, obtenues par réduction électrochimique du pertechnétate, ont été identifiées, TcO_2^+ pour l'état d'oxydation V; $\text{TcO}(\text{OH})^+$, $\text{TcO}(\text{OH})_2$ et $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pour l'état IV et TcO^+ et Tc_2O_3 pour Tc (III). De nombreux systèmes et techniques électrochimiques ont été instaurés afin de visualiser le comportement du technétium en milieu acide sans qu'il y ait une intervention de ligands complexants.

La réduction électrochimique du pertechnétate sur une électrode de carbone en milieu perchlorate a été décrite Lawson et al. pour la gamme de pH [1,2]. [Lawson-1984] Les résultats voltammétriques et coulométriques ont prouvé une réduction à 3 électrons, les espèces adsorbées sur l'électrode sont ainsi à l'état d'oxydation IV. En partant de la confirmation spectrophotométrique de la régénération du pertechnétate lors du processus de réoxydation, la forme TcO_2 a été attribuée aux espèces réduites adsorbées sur l'électrode de carbone vitreux. Il est important de noter que le milieu perchlorate n'est pas recommandé dans le processus de la réduction électrochimique du pertechnétate étant donné qu'il intervient dans les réactions d'oxydoréduction. Horányi a démontré la réduction des ions perchlorate en Cl^- sur les couches du technétium et du rhénium déposées sur une électrode de platine. Cette réduction a eu lieu sur une large gamme de potentiel. [Horányi-1992]

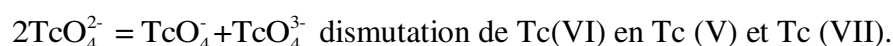
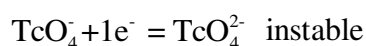
En milieu superacide, le comportement du technétium est très peu étudié à cause de la forte acidité du milieu et de la difficulté de mettre en évidence les espèces formées via les techniques classiques d'identification. Les recherches effectuées par Vongsouthi dans l'acide trifluorométhanesulfonique entre 1 M et 6 M ont abouti à l'espèce monomère Tc^{3+} et à la forme polymère $\text{Tc}^{(\text{IV})}_n\text{O}_n^{2n+}$. La nucléarité de l'espèce polymère a été estimée à deux à partir des résultats de déconvolution des spectres UV-visibles du technétium. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Le domaine de stabilité de ce polymère a été défini dans la gamme de pH comprise entre -1 et 1,6 et à partir d'une concentration en Tc égale à 10^{-5}M . Toutefois, des hypothèses sur la présence d'états intermédiaires réactionnels ont été établies. La formation d'une espèce de Tc(V) stable a été proposée pour une acidité extrêmement élevée sans pouvoir définir sa structure. [Vongsouthi-2009]

I.5.3. Comportement électrochimique du technétium VII en milieu alcalin

Les études de la réduction du pertechnétate par voltammétrie ont abouti à la formation de Tc(IV). Les états de valence V et VI apparaissent comme des états intermédiaires réduits. L'instabilité du Tc (VI) et du Tc (V) à pH élevé est justifiée par les réactions suivantes :



La figure I.4 décrit les chemins possibles de réduction du pertechnétate ainsi que les potentiels de réductions des différentes espèces intermédiaires formées en milieu alcalin.

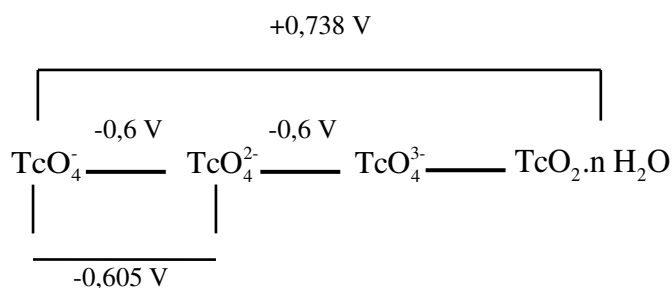


Figure I. 4. Les potentiels rédox du système Tc (VII) - Tc (IV) exprimés en V/ENH.

I.6. Diagrammes de spéciation du technétium

I.6.1. Spéciation du technétium en milieu aqueux alcalin

L'étude des propriétés chimiques et thermodynamiques du technétium en milieu aqueux par Rard et al. [Rard-1999] a contribué à la détermination du diagramme de prédominance présenté dans la figure I.5.

Sous les conditions oxydantes, TcO_4^- est à la fois prédominant et stable sur toute la gamme positive du pH. En milieu réducteur et en absence des ions carbonates, l'espèce $\text{TcO}(\text{OH})_2^\circ_{(\text{aq})}$ prédomine à un pH > 2. La dimérisation de $\text{TcO}(\text{OH})_2^\circ$ a été aussi envisagée pour un domaine de pH > 3.

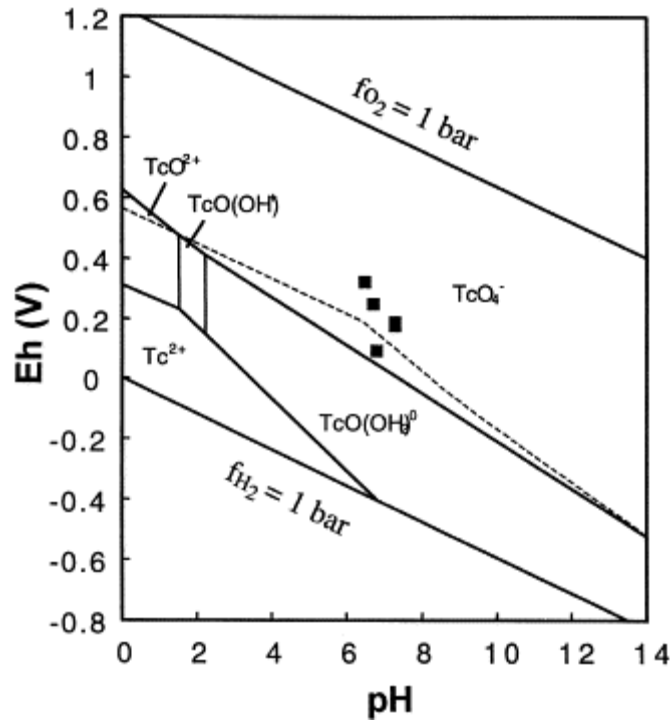


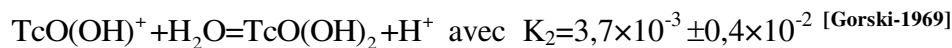
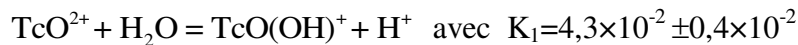
Figure I. 5. Diagramme Eh-pH montrant les domaines de prédominance des espèces aqueuses du technétium (diagramme déterminé à 25°C et à une concentration de Tc égale à $10^{-9,27}$ mol/L). [Rard-1999]

A partir de la relation établie entre TcO(OH)_2 et TcO_4^- à $\text{pH} > 3$, le rapport $\log \frac{[\text{TcO}_4^-]}{[\text{TcO(OH)}_2]}$ a été estimé d'une valeur supérieure à 2,15 ce qui indique une activité de TcO_4^- beaucoup plus élevée que celle de TcO(OH)_2 sur une large gamme de pH [Chen-2000].

$\text{TcO(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ et $\log \frac{[\text{TcO}_4^-]}{[\text{TcO(OH)}_2]} = 50,6786 \text{ Eh} - 29,645 + 4 \text{ pH}$. A partir

de ces deux relations, nous pouvons également déduire que la concentration de TcO_4^- est limitée par la solubilité de TcO(OH)_2 .

Pour des conditions extrêmement réductrices, Rard suggère la formation possible des cations Tc^{3+} à un $\text{pH} < 2$. D'autres espèces telles que TcO^{2+} [Rard-1983] et TcO(OH)^+ occupent un domaine de pH acide compris entre 0 et 2,4. Les constantes d'hydrolyse ont été déterminées par Gorski et Koch :



A partir de ce diagramme de prédominance, on remarque que le dioxyde de technétium n'était pas mentionné. En effet, la mise en évidence de TcO_2 ne dépend pas du domaine de pH uniquement mais aussi de la concentration du technétium. Noll et al. ont montré que le dioxyde de technétium existait à l'état colloïdal pour une concentration totale $[\text{Tc}]_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ M}$ et un $\text{pH} > 0,5$. A partir de la comparaison des diagrammes E_h -pH obtenus pour les concentrations 10^{-4} M et 10^{-7} M de Tc à 25°C [Grassi-1979], on déduit que le dioxyde de technétium n'est présent qu'à partir d'une concentration de Tc(IV) inférieure à la solubilité de $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, évaluée de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ à $\text{pH}=14$ [Lefort-1969]. Cette valeur est surestimée puisque Lefort n'a pas pris en considération les colloïdes formés. Il en découle de ce qui précède que les résultats de Rard paraissent tout à fait logiques pour une concentration en technétium égale à $10^{-9,27} \text{ M}$.

Toutefois, l'identification des espèces issues de la réduction du pertechnétate par l'étain a démontré que toutes les espèces hydroxylées du technétium sont hydrolysées pour former le dioxyde dihydraté $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à pH élevé selon la réaction :

$$\text{TcO}(\text{OH})_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$$

Le tableau I.4 représente les domaines de stabilité des formes réduites du Tc proposés par Owunwanne :

pH	Les espèces de Tc(IV)
<1,5	TcO^{2+}
1,5 -2,2	$\text{TcO}(\text{OH})^+$ et $\text{TcO}(\text{OH})_2$
>2,2	$\text{TcO}(\text{OH})_2$ et $[\text{TcO}(\text{OH})_2]_2$
>3	Précipitation de $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tableau I. 4. Domaines de stabilité pour les différentes espèces réduites de Tc(IV).

[Owunwanne-1977]

Concernant les basicités fortement élevées, la solubilité de $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ augmente. La formation de $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ a été démontrée à partir de $\text{pH} > 13,5$. [Warwick-2007]

I.6.2. Spéciation du technétium en milieu acide non complexant ou faiblement complexant

Très peu d'études se sont penchées sur la spéciation du technétium en milieu extrêmement acide. La difficulté des manipulations en milieu superacide réside principalement dans le fait que les techniques de séparation et d'identification manipulables à des acidités élevées sont très limitées. La figure I.6 représente le diagramme de prédominance proposé par Vongsouthi pour une

concentration de 10^{-4} M en technétium et pour un domaine de pH compris entre -1,3 et 3. L'étude spectroscopique a montré la présence des espèces de Tc (III). D'après ce diagramme, Tc^{3+} est la seule forme stable sur toute la gamme de pH pour les faibles potentiel. La nouvelle formulation $\text{Tc}_2\text{O}_2^{2+}$ a été proposée en se basant sur les résultats spectroscopiques obtenus. Cette espèce est stable jusqu'à un pH=1,6. La précipitation du dioxyde de technétium n'a lieu qu'à partir d'un pH > 1,6. Ce résultat vient contredire les résultats publiés par Rard et al. [Rard-1999] qui suppose que la précipitation de TcO_2 a lieu partir du pH=0 et à la concentration 8×10^{-5} M en technétium.

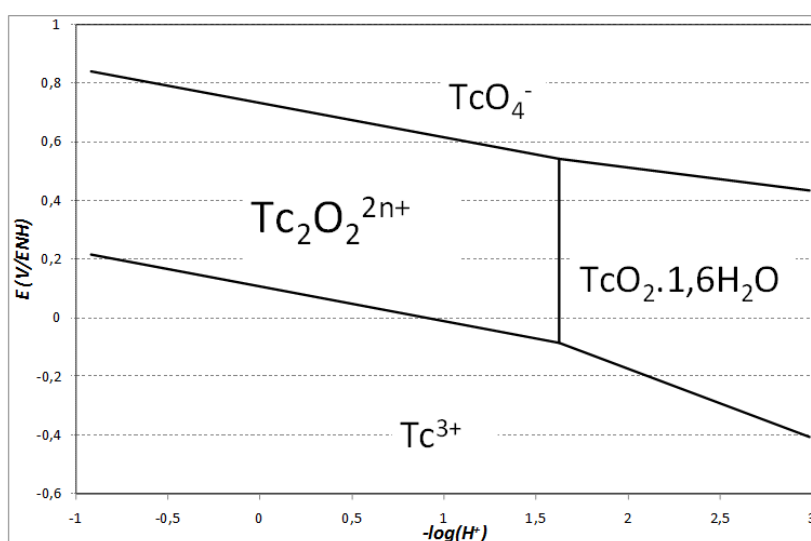


Figure I. 6. Diagramme Eh-pH du technétium en milieu non complexant pour une concentration en Tc de 10^{-4} M. [Vongsouthi-2009]

I.6.3. Spéciation du technétium dans les déchets nucléaires liquides

Afin d'étudier le phénomène de sorption de ^{99}Tc dans les minéraux basiques et les roches durant le stockage de déchets nucléaires, Guerman et al. ont proposé le diagramme de prédominance suivant (Figure I.7):

Il s'agit d'un diagramme de Pourbaix d'ordre général tracé pour une concentration élevée en technétium. Cette concentration est proportionnelle aux teneurs trouvées dans les déchets à haute activité.

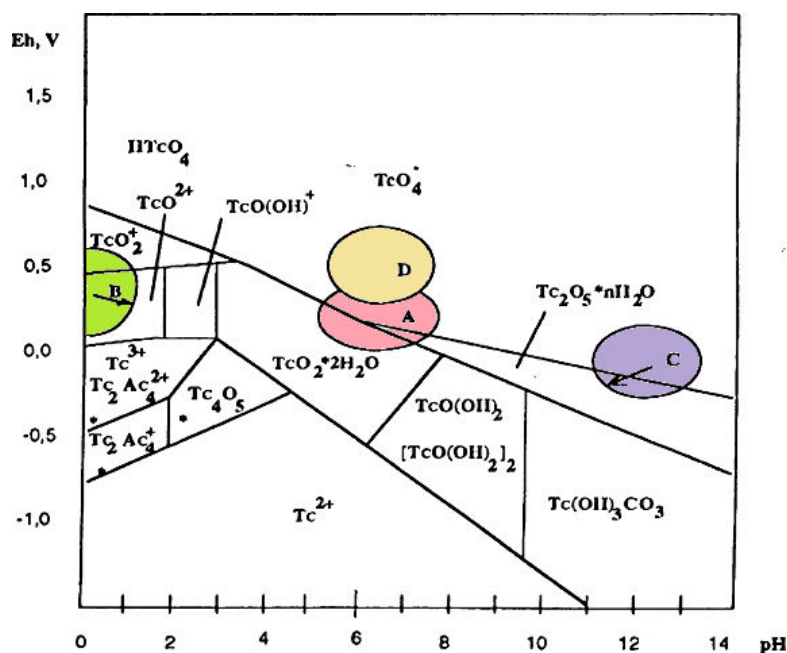
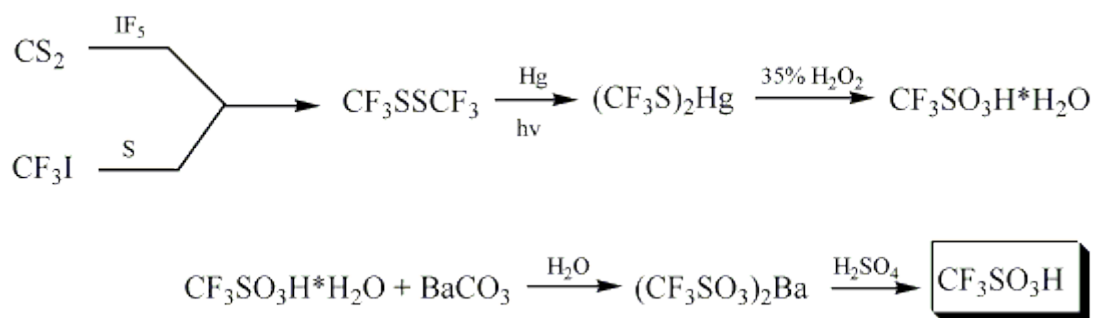


Figure I. 7. Diagramme Eh-pH de Tc. Les cercles indiquent les régions d'étude typiques : A : milieu aqueux anaérobie ; B : déchets liquides à haute activité ; C : déchets liquides à moyenne activité ; D : milieu aqueux aéré, (* : formes ioniques caractéristiques des solutions concentrées). [Guerman-1995]

On décèle une multitude d'espèces formées et stabilisées sur toute la gamme positive de pH et aux états de valence VII, IV, III et II. Les formes dimères et l'oxyde Tc_4O_5 ont été observés dans les solutions comprenant une concentration élevée en technétium. En présence des ions carbonatés, la stabilité de $TcO(OH)_2$ et $[TcO(OH)_2]_2$ est perturbée par la formation de l'espèce $Tc(OH)_3CO_3$ stable en milieu fortement basique. La stabilisation des complexes acétiques est aussi envisagée en milieu acide lorsque les déchets radioactifs subissent un prétraitement avec l'acide acétique.

I.7. L'acide trifluorométhanesulfonique (HTFMS)

Les atomes de fluor possèdent des propriétés particulières (faible polarisabilité, forte électronégativité, très forte hydrophobie...) qui sont à l'origine d'une électronégativité amplifiée, d'une lipophilicité accrue et d'une stabilité généralement supérieure par rapport aux homologues non fluorés. L'acide trifluorométhanesulfonique (CF_3SO_3H), plus connu sous le nom d'acide triflique, appartient à cette classe de molécules fluorées qui sont des outils modernes pour développer de nouveaux procédés d'analyse électrochimique. Cet acide fut synthétisé pour la première fois en 1954 par Haszeldine et Kidd par voie chimique [Haszeldine-1954] selon la réaction ci-dessous :



Deux années plus tard, Gramstad et Haszeldine ^[Gramstad-1956], puis Brice et Trott ^[Brice-1956] ont décrit une préparation électrochimique de ce composé à partir du chlorure de méthanesulfonyle en solution dans le fluorure d'hydrogène. Parmi tous les produits chimiques commerciaux disponibles à l'échelle industrielle, l'acide triflique est considéré comme l'un des plus puissants acides, et fait partie de ceux qualifiés de superacides généralement définis comme plus forts que l'acide sulfurique 100%. Il est significativement plus fort que l'acide fluoroacétique, les acides sulfoniques ou encore l'acide perchlorique. Son acidité mesurée à $H_0 = -14$ à l'échelle de Hammett reflète une structure chimique issue d'une extrême stabilité tant du point de vue thermique que chimique, notamment par rapport aux processus d'oxydoréduction. Les propriétés physico-chimiques de l'HTFMS ont été déterminées (Tableau I.5). On peut également noter la valeur de la constante diélectrique ($\epsilon=38$) suffisamment élevée pour que les composés ioniques soient entièrement dissociés sauf lorsqu'ils sont très fortement concentrés. La conductivité spécifique ($\sigma=3,5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), quant à elle, induit une faible auto-ionisation du solvant pur. Afin de rendre le milieu conducteur pour les opérations électrochimiques, il est nécessaire de lui ajouter un électrolyte support. L'aspect corrosif de l'HTFMS exige un maniement adapté et des matériaux résistants tels que le verre ou le polytetrafluoroéthylène (PTFE). L'étude de la solubilité de cet acide montre une miscibilité en toutes proportions avec l'eau et une solubilité dans la plupart des solvants organiques. Les applications de l'acide triflique ne se cantonnent pas à la synthèse organique, de nombreuses études ont mis en lumière ses avantages dans les réactions de polymérisation. La pureté du produit commercialisé peut dépasser les 99%, l'eau est la principale impureté (de 0,05 à 0,2 mol. L⁻¹) du fait de la propriété hygroscopique de l'HTFMS. Quant à l'acide pur, il a un caractère fumant et une concentration de 11,346 M. L'acide trifluorométhanesulfonique est un solvant qui paraît intéressant pour les électrochimistes. En effet, la valeur relativement élevée de la constante diélectrique permet d'y réaliser des opérations électrochimiques sans aucune difficulté.

Masse molaire (g/mol)	150.08
Gravité spécifique (g/ml)	1,696
Densité de vapeur	5,2
Point de fusion (°C)	-40
Point d'ébullition (°C)	162

Tableau I. 5. Propriétés de l'acide trifluorométhanesulfonique.

La connaissance des propriétés du technétium dans les milieux fortement acides ou basiques reste toujours limitée et insuffisamment établie. Par conséquent, la compréhension de la chimie de ce radioélément s'avère nécessaire. Dans ce travail, nous nous intéressons à la spéciation du technétium en milieu très acide. Nous avons choisi le superacide organique HTFMS pour ses propriétés résistantes vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction. L'utilisation de l'acide minéral fort H_2SO_4 permettra non seulement de comprendre la chimie du Tc dans ce milieu mais aussi de comparer le comportement de ce radioélément dans deux acides forts ayant des caractéristiques différentes.

Ce travail a pour objectif de :

- Etudier le comportement du technétium en milieu fortement acide (HTFMS et H_2SO_4) en absence d'irradiation externe.
- Etudier l'effet des rayonnements α sur la stabilité du technétium dans HTFMS et H_2SO_4 .
- Déterminer la/ou les structures des espèces du Tc formées dans HTFMS et H_2SO_4 .
- Proposer des mécanismes de réduction radiolytique du technétium dans ces deux milieux.
- Comparer les différentes voies de réduction du technétium dans ces acides (voies chimique, radiolytique et thermique).

Chapitre II

Techniques et outils d'analyse

Chapitre II. Techniques et outils d'analyse

II.1. Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible

Il s'agit de la partie spectroscopique d'absorption qui exploite les propriétés des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm. Les mesures d'absorption du rayonnement ultraviolet et visible s'étendent sur un grand nombre d'espèces organiques et inorganiques. Elles permettent de réaliser des analyses qualitatives mais aussi quantitatives. Par conséquent, la spectrophotométrie UV-Visible est, sans doute, l'une des techniques les plus utilisées dans les laboratoires chimiques du monde entier.

II.1.1. Principe

Le principe de la technique est assez simple, on peut diviser en deux parties le processus d'absorption du rayonnement ultraviolet ou visible par une espèce atomique ou moléculaire (M), dont la première correspond à l'excitation électronique se traduisant par l'équation $M + h\nu \rightarrow M^*$. Le retour à l'état fondamental par désexcitation ou relaxation correspond à la transformation de l'énergie d'excitation en chaleur selon : $M^* \rightarrow M + \text{chaleur}$. La relaxation peut également se produire par décomposition de M^* et formation de nouvelles espèces, processus appelé photo-décomposition. Elle peut aussi comporter une émission de fluorescence ou de phosphorescence. En général, l'absorption du rayonnement ultraviolet ou visible résulte de l'excitation des électrons de liaison. Les longueurs d'onde des pics d'absorption peuvent donc être corrélées à la nature des liaisons présentes dans les molécules étudiées. Par conséquent, la spectroscopie d'absorption moléculaire constitue un outil précieux permettant l'identification des groupes fonctionnels d'une molécule. Elle est cependant plus couramment utilisée pour analyser quantitativement des composés contenant des groupes absorbants.

II.1.2. Avantages et limites

De nombreux avantages sont assurés par cette technique, à savoir :

- Une sensibilité élevée : les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-6} M.
- Une large sélectivité.
- Une grande précision : les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions.
- La simplicité et la rapidité d'utilisation.

Cependant, la spectroscopie UV-visible a certaines limites. Le faisceau incident peut être absorbé par des éléments intermédiaires perturbant ainsi le spectre d'absorption de l'échantillon

à analyser, la présence des impuretés dans une solution peut en être la cause. De plus, la caractérisation des solutions colloïdales par spectrométrie UV-visible conduit rarement à des résultats exploitables en raison de la forte diffusion de la lumière par les particules. Enfin, si la solution contient un mélange d'espèces dont on ne connaît pas les proportions, la loi de Beer-Lambert n'est plus applicable.

II.1.3. Analyse qualitative

II.1.3.1. Les types de transitions

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par une molécule cible peut induire un passage d'un électron de son état fondamental vers un état excité. Ce phénomène est connu sous le nom de transition électronique où on distingue plusieurs types possibles : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, les transitions d-d et les transitions de transfert de charge. Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ sont situées dans l'ultraviolet lointain soit vers une longueur d'onde de 130 nm. Quant aux transitions $n \rightarrow \sigma^*$, elles peuvent être induites par un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 150 et 250 nm. La plupart des applications spectrophotométriques sont basées sur les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ parce que l'énergie qu'elles requièrent correspond à un domaine spectral facilement accessible expérimentalement situé dans la gamme [200nm ; 700 nm].

II.1.3.2. Les effets de l'environnement

Le milieu dans le quel la molécule est susceptible de recevoir le rayonnement magnétique peut considérablement influencer sur les maxima d'absorption par leurs déplacements vers des longueurs d'onde plus ou moins grandes. L'une des effets observés concerne la nature du solvant. La solvatochromie qui se traduit par la modification de la position relative des orbitales par la stabilisation ou la déstabilisation due au solvant peut engendrer un déplacement vers les courtes longueurs d'onde (effet hypsochrome) ou inversement (bathochrome). Les conditions physico-chimiques tels que le pH et la température ont également une incidence sur la forme des spectres.

II.1.4 Analyse quantitative

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de l'absorbance A ou de la transmittance T de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à L. En mesurant les rayonnements UV-VIS absorbés, nous pouvons remonter à la concentration des molécules présentes dans le trajet optique de ces rayonnements.

Généralement, entre la concentration d'un analyte absorbant et l'absorbance, il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation $A = -\log(T) = \log(I_0/I) = \epsilon \times L \times C$ et qui est définie comme l'expression mathématique de la loi de Beer-Lambert, avec:

I_0 = intensité de la lumière incidente à la longueur d'onde λ .

I = intensité de la lumière transmise à la même longueur d'onde λ .

ϵ = coefficient d'extinction molaire exprimé en $M^{-1}.cm^{-1}$.

C = concentration molaire de la solution traversée exprimée en $mol.L^{-1} \equiv M^{-1}$.

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu et elle est liée à la transmittance par une relation logarithmique. La figure II.1 décrit les paramètres intervenant dans cette équation et par la suite dans l'analyse quantitative.

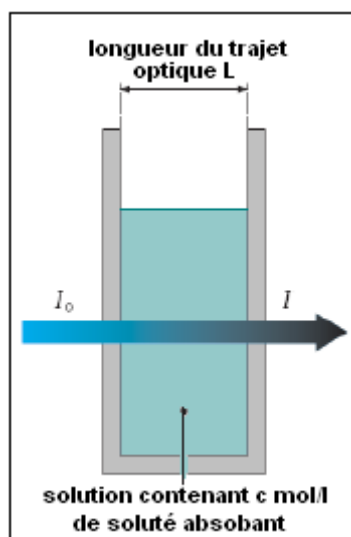


Figure II. 1. Atténuation de l'intensité du rayonnement incident après passage dans une solution de concentration C .

La loi de Beer s'applique également aux solutions qui contiennent plus d'une substance absorbante à condition qu'il n'y ait aucune interaction entre les diverses espèces. L'absorbance totale d'un système contenant plusieurs composés vaut :

$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 LC_1 + \epsilon_2 LC_2 + \dots + \epsilon_n LC_n$, où les indices 1, 2, ..., n se rapportent aux composés absorbants.

Dans notre étude, la spectrophotométrie UV-visible est utilisée comme technique d'identification des espèces du technétium formées par réduction électrochimique du pertechnétate et non comme technique de quantification. En effet, la mesure des concentrations des molécules absorbantes dans la solution nécessite un étalonnage en utilisant des mélanges étalons de

concentrations connues des molécules que l'on veut doser ce qui est impossible dans notre cas où on ne connaît ni les espèces formées ni les interactions possibles entre les diverses substances.

II.1.5. Instrumentation

Dans le cadre de notre expérimentation, nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceaux du type UV-1800 Shimadzu (résolution = 1nm), donné par la figure II.2. Cet appareil permet de couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de 190 nm à 900 nm. Il comporte une source pour l'ultraviolet (lampe à décharge au deutérium) et une source pour le visible et le proche infrarouge (lampe halogène). Les cuves utilisées sont en quartz avec un trajet optique de 1 cm.



Figure II. 2. Spectrophotomètre Shimadzu UV-1800.

Dans un spectrophotomètre à double faisceau, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. Le schéma de principe de ce type de spectrophotomètre à double est détaillé dans la figure II.3. La source de lumière S est polychromatique et est donc dispersée à l'aide d'un réseau A. Le monochromateur B permet ensuite d'avoir un faisceau monochromatique. A la sortie du monochromateur, un diviseur de faisceaux présent sous la forme d'un miroir M_1 semi-transparent divise le faisceau en deux parties égales de même énergie et l'envoie alternativement sur les miroirs M_1 et M_2 . L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un « blanc » d'absorbance nulle ou connue (Cuve de référence Cr), l'autre passe par l'échantillon. (Cuve de mesure Cm). Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur les deux détecteurs à photomultiplicateur. Le détecteur alterne entre la mesure du faisceau échantillon et celui du blanc.

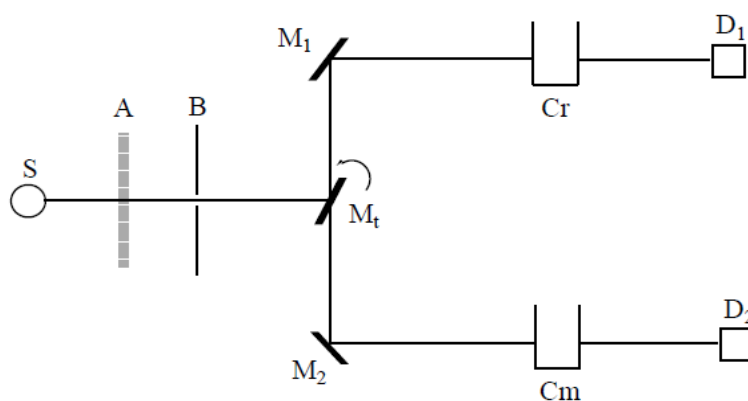


Figure II. 3. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

Durant tout ce travail, la spectrophotométrie UV-visible a été utilisée pour suivre la réduction chimique, thermique et radiolytique de Tc(VII).

II.2. Radiolyse alpha

La radiolyse est définie comme l'ensemble de modifications chimiques de la matière sous l'effet des rayonnements ionisants. Ces transformations résultent du transfert d'énergie des particules constituant le rayonnement ionisant vers les atomes de la matière irradiée. Selon la nature du rayonnement, les interactions avec le milieu traversé sont différentes. Dans le cadre de notre travail, les solutions de Tc(VII) ont été irradiées au moyen d'une source de particules alpha. Nous allons donc nous intéresser plus particulièrement aux interactions entre la matière et les hélions.

II.2.1. Interactions des particules alpha avec la matière

La particule alpha est une particule chargée qui correspond à l'émission d'un noyau d'atome d'hélium, composé de deux protons et de deux neutrons ${}^4\text{He}^{2+}$. Ces particules ionisent et excitent les molécules du milieu qu'ils traversent en lui cédant une partie de leur énergie. La perte d'énergie locale des particules α dans la matière résulte essentiellement de l'interaction Coulombienne avec les électrons atomiques. Du fait de son pouvoir fortement ionisant, le rayonnement α induit une importante création de paires électrons-ions dans la matière. La figure II.4 décrit les différents modes de diffusion des particules α en fonction de leur énergie.

Dans le cas des rayonnements α , le mode de diffusion prépondérant résulte des collisions inélastiques avec les électrons du milieu. A cause de sa grande masse, la déviation d'une particule α est très faible. A une énergie moyenne (de l'ordre du MeV et du keV), la trajectoire des α est alors rectiligne.

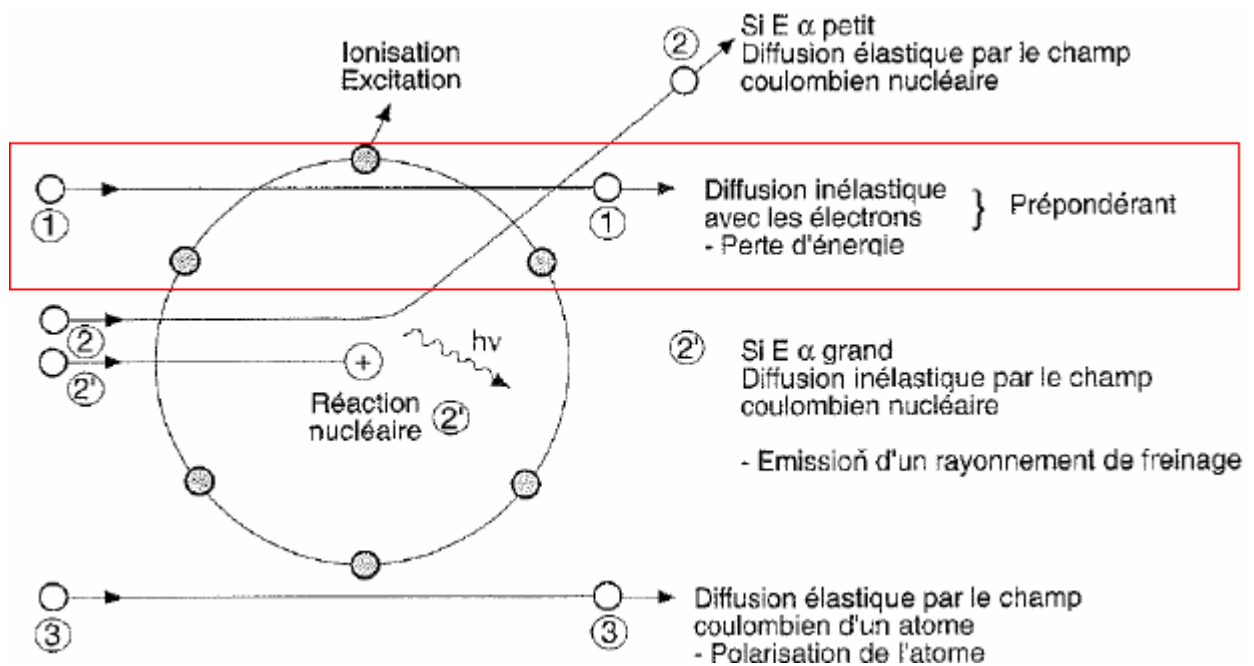


Figure II. 4. Modes de diffusion des particules α dans la matière en fonction de leur énergie.

A très haute énergie (de l'ordre de 1000 MeV), le passage de ces particules α donne lieu à l'émission d'un rayonnement de freinage. Enfin, à très faible énergie, le dépôt d'énergie se fait selon une diffusion élastique par le champ Coulombien nucléaire.

II.2.2. Mécanisme général de la radiolyse

Le processus mis en jeu lors des expériences de radiolyse se déroule en quatre étapes :

1. Etape physique : Lorsqu'une particule chargée traverse la matière, les molécules constitutives du milieu vont être excitées ou ionisées en fonction de l'énergie transférée au système. Cette étape est terminée au bout de 10^{-15} s.

2. Etape physico-chimique : Au cours de cette étape qui a lieu pendant une durée de l'ordre de 10^{-12} s, un équilibre thermique s'établit. Les molécules se dissocient, formant ainsi des espèces radicalaires ayant des durées de vie extrêmement courtes.

3. Etape de chimie hétérogène : (10^{-12} s à 10^{-7} s) Au cours de cette phase, la recombinaison des radicaux libres dans les grappes est favorisée suite à l'augmentation de la concentration locale de ces radicaux. Ces réactions contribuent alors à la formation de nouvelles espèces moléculaires ou radicalaires. Un grand nombre de réactions de recombinaison expliquent la formation des nouvelles espèces.

4. Etape de chimie homogène : (10^{-7} s à 10^{-6} s) A ce stade, les espèces primaires qui sortent des grappes diffusent dans la masse de la solution. Hors des grappes, les produits de radiolyse

peuvent réagir entre eux ou avec le soluté. On considère que la distribution des espèces radiolytiques est homogène à partir de 10^{-6} s.

II.2.3. Rendement radiolytique

Le rendement radiolytique est défini comme la quantité d'espèces formées ou détruites sous irradiation par unité d'énergie déposée dans la matière cible. Il s'exprime en mol. J^{-1} qui est l'unité du système international. Il peut également être exprimé en molécules pour une énergie déposée de 100 eV ($1\text{molécule.}100\text{eV}^{-1} = 1,036.10^{-7}\text{mol.J}^{-1}$).

Les rendements radiolytiques calculés dans la suite de ce travail seront notés $G(X)$, avec X est l'entité formée ou disparue par radiolyse. Ils correspondent aux rendements globaux mesurés quelques minutes après l'irradiation. Ce temps est suffisamment long pour que les produits de radiolyse interagissent entre eux et aussi avec les solutés potentiellement présents dans la solution irradiée.

Le rendement radiolytique est déterminé à partir de la relation suivante :

$$G(X) = \frac{\Delta[X]}{\rho \times D}$$

- $\Delta[X]$ = la variation de la concentration de l'espèce X entre le temps $t=0$ et un temps t de l'irradiation, exprimée en mol.L^{-1} .
- D = la dose absorbée par le milieu en J.kg^{-1} au temps t .
- ρ = la masse volumique de la solution irradiée exprimée en kg.L^{-1} .

- En pratique, le rapport $\Delta[X]/D$ correspond à la pente de la tangente à la courbe de radiolyse ($[X] = f(\text{Dose})$) à la dose $D = 0$ Gy.

II.2.4. Transfert d'énergie linéique (TEL)

L'énergie déposée par unité de longueur parcourue dans le milieu traversé est caractérisée par le transfert d'énergie linéique TEL. Ce paramètre est donc défini par la relation suivante :

$$\text{TEL} = -\frac{dE}{dx} \quad (\text{J.m}^{-1} \text{ (S.I.) ou keV.}\mu\text{m}^{-1}).$$

Le Tel dépend de la nature de la particule considérée ainsi que de son énergie. Du fait de leur faible parcours moyen, les particules α sont faiblement diffusées dans la cible. Leurs trajectoires sont linéaires et le TEL est relativement élevé par rapport à d'autres particules et rayonnements

tels que les protons ou les photons γ . Il est aussi important de noter que le TEL diminue quand l'énergie de la particule augmente.

II.2.4.1. Simulations numériques des valeurs TEL par le logiciel SRIM (« Stopping and Range of Ion in Matter »)

La trajectoire des ions qui pénètrent dans la matière irradiée ainsi que les pertes d'énergie qui accompagnent le parcours du faisceau peuvent être systématiquement évaluées par le code de simulation SRIM 2008. Ce programme permet d'évaluer l'arrêt des ions dans la matière suite à un traitement des collisions entre les ions incidents et les atomes de la matrice, tout en tenant compte des paramètres susceptibles d'influencer la valeur de l'énergie déposée dans la matière.

[Ziegler-1985 ; Ziegler-2010] Les caractéristiques du faisceau sont données dans le tableau II.1.

Type de particules	Energie incidente du faisceau	Epaisseur de la fenêtre en verre quartz (μm)	Energie à l'entrée de l'échantillon (MeV)
$^4\text{He}^{2+}$	67	300	59,4

Tableau II. 1. Caractéristiques du faisceau des particules α utilisé au cours des expériences d'irradiation de Tc au cyclotron ARRONAX.

II.2.4.2. Influence du TEL sur le rendement radiolytique

Les rendements radiolytiques varient en fonction du TEL. En effet, l'augmentation du TEL signifie une élévation de l'énergie déposée le long de la trajectoire de la particule ionisante, ce qui conduit à la formation de grappes de plus en plus proches les unes des autres. Ces grappes finissent par se recouvrir pour former une trace d'ionisation cylindrique dans la quelle la densité de radicaux est élevée. En conséquence, la probabilité de recombinaison des radicaux est supérieure à celle de leur diffusion hors des grappes. Il en résulte alors de ce qui précède que les rendements moléculaires augmentent avec le TEL puisque leur formation provient de la recombinaison radicalaire.

II.2.4.3. Influence de la densité du milieu sur le TEL

La quantité d'énergie déposée par les particules chargées (particules α pour ces expériences) dans la matière lors d'une expérience d'irradiation dépend de certains paramètres, à savoir la nature et la densité du milieu. Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la variation de la densité du mélange HTFMS-x.H₂O sur la valeur du TEL.

La courbe de densité du mélange HTFMS- x .H₂O en fonction de la fraction molaire de HTFMS a été tracée à partir des données rapportées par Corkum et al. [Corkum-1978] La figure II.5 montre une augmentation de la densité de ce mélange en fonction de quantité de HTFMS ajoutée. Etant donné que ces milieux sont plus denses que l'eau pure (0,998 g/ml à 20°C), le parcours du faisceau devra être plus important dans H₂O que dans HTFMS- x .H₂O.

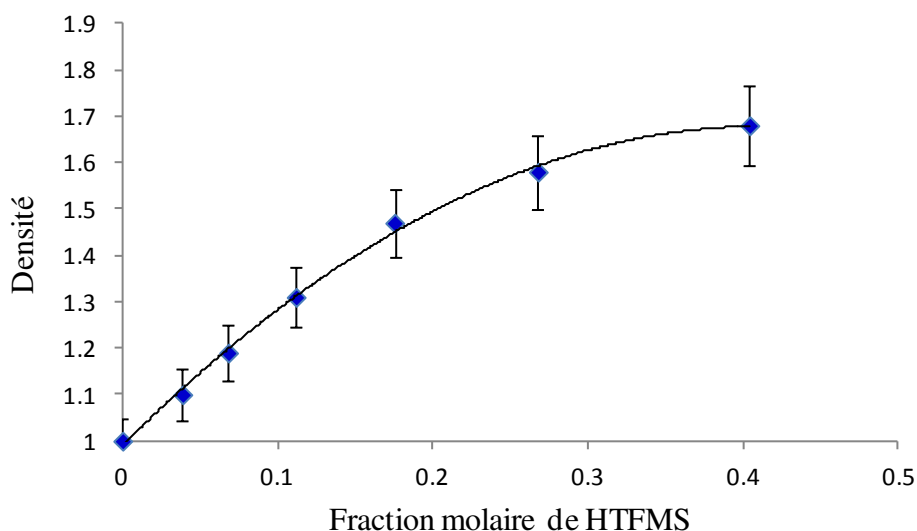


Figure II. 5. Densité du mélange HTFMS- x .H₂O en fonction de la fraction molaire de HTFMS à 25°C.

La longueur de la trace et la valeur du TEL pour chaque mélange HTFMS- x .H₂O ont été calculées par le code SRIM. Les simulations obtenues sont exposées dans le tableau II.2 :

Concentration de l'acide (mol.L ⁻¹)	Densité associée au mélange HTFMS- x .H ₂ O	Energie déposée dans l'échantillon (MeV)	Longueur de la trace (μm)	TEL (keV.μm ⁻¹)
11,15	1.71	59,4	1800	33,01
9	1.68		1830	32,46
8	1.58		1895	31,35
7	1.47		2110	28,16
6	1.31		2300	25,83
5	1.19		2520	23,57
4	1.1		2870	20,71

Tableau II. 2. Influence de la densité du milieu sur le TEL.

Ces valeurs sont présentées pour la première fois en milieu HTFMS. Les résultats obtenus confirment bien l'augmentation du TEL en fonction de la densité du mélange HTFMS-x.H₂O.

II.2.5. Calcul du débit de dose : Dosimétrie de Fricke et super Fricke

Dans le but de déterminer les rendements radiolytiques des différentes espèces technétiées, nous avons besoin de connaître le débit de dose reçu par la cible. Pour cette raison, nous avons eu recours à une dosimétrie chimique au sulfate de fer, également appelée dosimétrie de Fricke. Cette technique repose sur l'oxydation du fer ferreux (Fe²⁺) en fer ferrique (Fe³⁺) par les produits de radiolyse de l'eau qui constituent un peu près 96% de la solution de Fricke. L'augmentation de la concentration en ions ferriques est suivie par spectrophotométrie UV-visible de la bande d'absorption à 304 nm (Figure II.6 et figure II.7). La variation de la concentration en Fe³⁺ en fonction du temps d'irradiation est proportionnelle au débit de la dose absorbée par la solution de Fricke selon l'équation suivante :

$$D = \frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]_t}{G_{\text{Fe}^{3+}} \times \rho}$$

- $\Delta[\text{Fe}^{3+}]_t$ = la variation de la concentration de Fe³⁺ par unité de temps (c'est la pente de la courbe de $[\text{Fe}^{3+}] = f(\text{temps})$) exprimé en mol.L⁻¹.s⁻¹ ou/ mol.L⁻¹.mn⁻¹ ou/ mol.L⁻¹.h⁻¹ (Figure II.7).
- $G_{\text{Fe}^{3+}}$ = le rendement radiolytique des ions Fe³⁺ exprimé en mol. J⁻¹. La valeur du rendement est de $11,7 \times 10^{-7}$ mol. J⁻¹ dans ces conditions. [Costa-2011]
- ρ = la masse volumique de la solution en Kg.L⁻¹.

Durant les expériences d'irradiation, nous avons eu recours à la dosimétrie de super Fricke. La solution aqueuse de ce dosimètre se distingue par la concentration en sel de Mohr qui est dix fois plus élevée que celle utilisée dans la solution de Fricke. En effet, l'utilisation d'une telle concentration s'avère nécessaire puisque toutes les irradiations sont réalisées avec des faisceaux d'hélium de très hautes énergies ce qui mène à un épuisement rapide des ions Fe²⁺.

La composition de la solution de super Fricke utilisée est la suivante :

- Solution d'acide sulfurique à 98% à la concentration 0,4 M.
- Sel de Mohr [(NH₄)₂Fe^(II)(SO₄)₂.6H₂O] : la concentration préparée en Fe²⁺ est de 10⁻² M.
- NaCl utilisé en tant qu'absorbeur d'impuretés organiques.

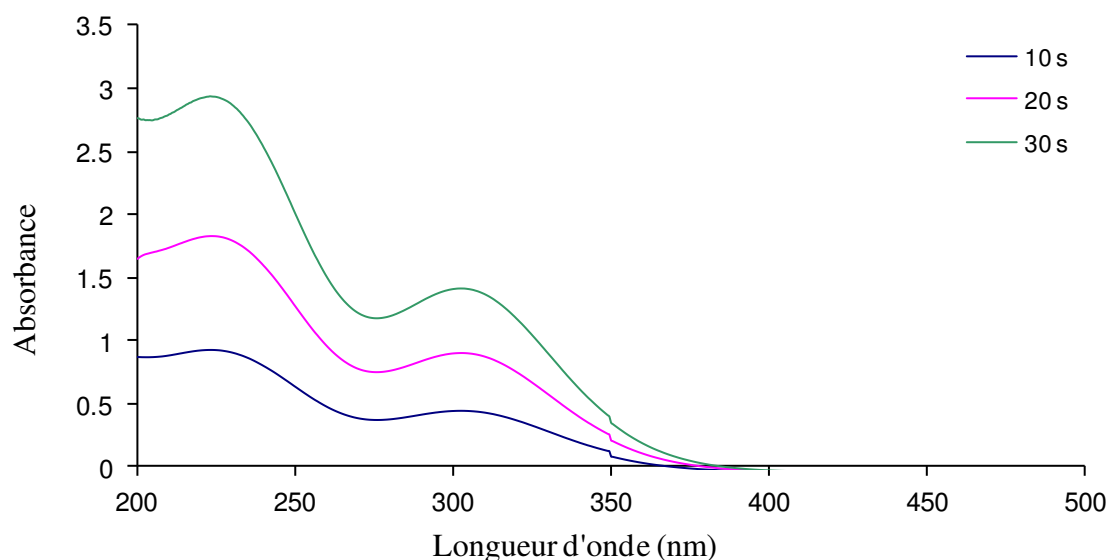


Figure II. 6. Spectres d'absorption UV-visible de Fe^{3+} enregistrés en fonction du temps d'irradiation.

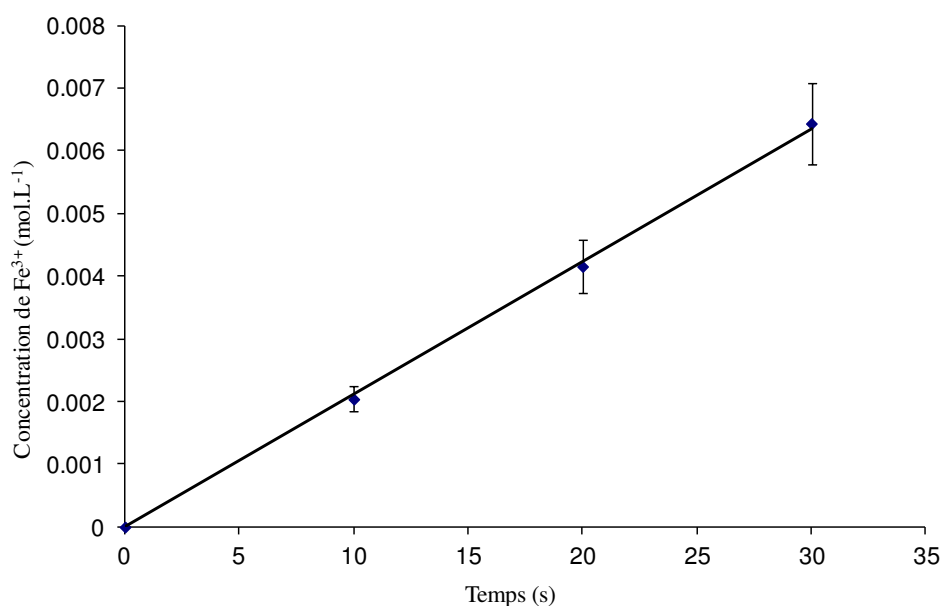


Figure II. 7. Courbe de la concentration de Fe^{3+} en fonction du temps d'irradiation.

II.2.6. Instrumentation - Cyclotron ARRONAX

Les expériences d'irradiation α ont été réalisées au cyclotron ARRONAX. Cet accélérateur génère un faisceau de particules $^4\text{He}^{2+}$ capable d'atteindre une énergie de 68 MeV. L'appareillage est composé d'un électro-aimant circulaire de 4 m de diamètre situé dans une chambre à vide de forme cylindrique. Dans cette chambre, les éléments accélérateurs de particules « DEES » sont des électrodes de structures métalliques creuses ayant la forme de

secteurs cylindriques qui sont reliées à un générateur de hautes fréquences. Au centre de la chambre se trouve la source de gaz, qui sous l'action d'un fort potentiel va fournir les hélions.

Le fonctionnement de cet instrument est le suivant : les particules sont éjectées dans le gros aimant circulaire. Un champ magnétique les fait tourner selon une trajectoire en spirale et un champ électrique les accélère jusqu'à leur éjection sur une ligne de faisceau. A l'entrée des voies de faisceau, un système magnétique à base d'aimants et de lentilles quadrupolaires permet de conduire les ions jusqu'à la cible située à quelques dizaines de mètres de l'accélérateur.

La figure II.8 est un schéma simplifié du réseau ARRONAX. Le bâtiment du cyclotron est situé au centre et les lignes de faisceaux sont réparties sur six casemates. Les expériences d'irradiation que nous avons effectuées ont été menées sur la ligne du faisceau non déviée AX4 dans la casemate AX dédiée aux activités de recherche en radiochimie (casemate encadrée en bleu sur la figure II.8). Le contrôle du faisceau est assuré par l'ensemble d'une cage de Faraday interne à la ligne de transport du faisceau et d'un dispositif de mesure du courant placé au même endroit que la cible afin de mesurer l'intensité du faisceau reçue par nos échantillons. Afin de vérifier que l'échantillon à irradier recueille l'intégralité du faisceau sortant de la ligne, nous avons utilisé une plaque d'alumine qui, par fluorescence lors de l'excitation des molécules de Al_2O_3 par les particules α permet de localiser la position du faisceau.

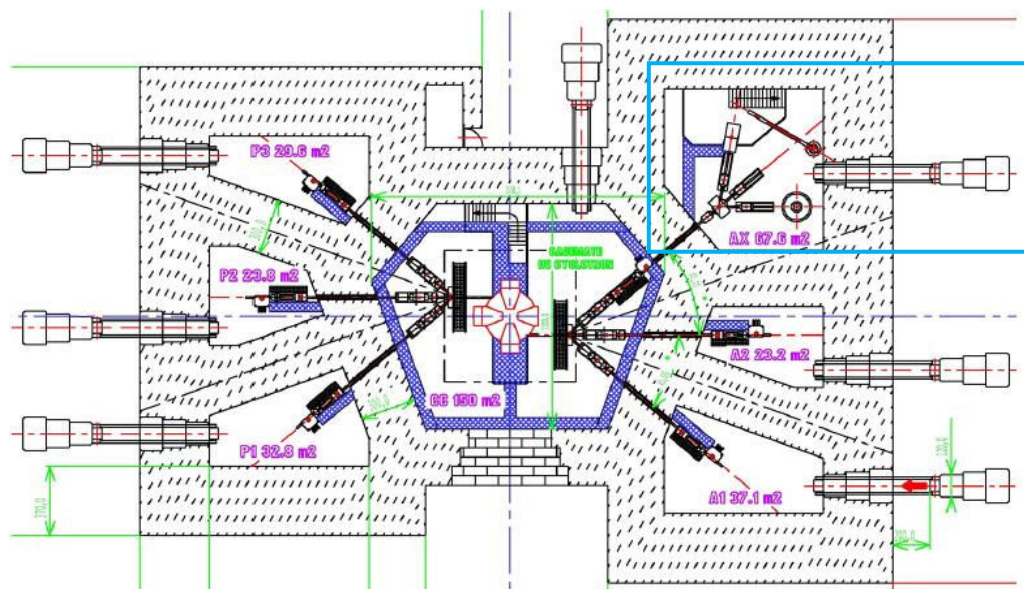


Figure II. 8. Schéma des casemates et des lignes de faisceau.

Dans ce travail, les matières irradiées sont constituées de solutions fortement acides ce qui requiert l'utilisation de cellules de radiolyse spécifiques qui répondent aux contraintes d'acidité et d'irradiation.

II.2.7. Cellule d'irradiation

Les expériences d'irradiation sont réalisées dans une cellule spécifique conçue pour résister aux attaques acides et aux fortes doses. La cellule, représentée dans la figure II.9, est constituée d'une cuve en quartz qui contiendra la solution à irradier et une colonne en verre (volume 10 ml) qui permettra de piéger les gaz formés sous irradiation et de les analyser par la suite. Le passage du faisceau de particules α est assuré grâce à une fenêtre en quartz (diamètre = 8 mm, épaisseur = 300 μm) incrustée au centre de l'une des faces de la cuve. La cellule est représentée dans la figure. Afin d'assurer l'irradiation de toute la solution présente dans la cellule, cette dernière est brassée à l'aide d'un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique.

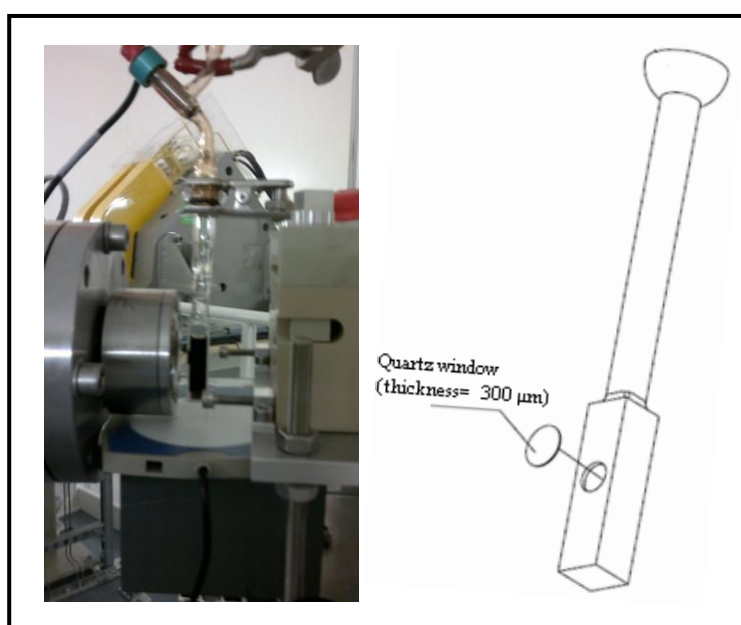


Figure II. 9. Photographie et plan 3D de la cellule d'irradiation.

II.3. Spectroscopie d'absorption X

La connaissance du degré d'oxydation et de la nature du polyèdre de coordination du technétium en milieu fortement acide doit nécessairement passer par les techniques de spéciation. Parmi les techniques d'analyse, permettant d'accéder à un environnement chimique, la spectroscopie d'absorption X (SAX) se révèle être un outil de choix pour l'étude de la spéciation du technétium. Elle permet de sonder l'ordre local autour d'un atome d'espèce chimique donnée et de déterminer la valence de l'ion dans le système étudié.

II.3.1. Principe de la SAX

Le principe de cette technique repose sur l'excitation d'un électron de coeur d'un atome donné par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ vers un niveau vacant. Ceci s'effectue au moyen de rayons X monochromatiques très intenses produits par une source synchrotron. Le spectre d'absorption X est composé de deux parties : la partie XANES et la partie EXAFS tel qu'il est présenté dans la figure II.10. Chacune de ces régions est relative à une gamme d'énergie du photon incident et traduit un processus électronique bien spécifique.

II.3.1.1. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

La partie XANES, qui signifie spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X, correspond à la gamme d'énergie très proche du seuil d'absorption jusqu'à environ 50 eV au-delà du seuil. Cette zone peut être divisée en deux sous régions distinctes :

- La première région correspond à une énergie du photon incident inférieure à l'énergie de liaison E_0 de l'électron de cœur considéré, il n'y a donc pas d'absorption et la décroissance du coefficient d'absorption provient plutôt des autres couches électroniques de l'atome. Cette zone de spectre est souvent appelé pré-seuil.
- Lorsque l'énergie du photon devient proche de l'énergie de liaison, l'électron de cœur peut accéder aux niveaux vacants supérieurs et le coefficient d'absorption augmente brutalement : il s'agit du seuil. L'énergie du photon continue à croître jusqu'à atteindre des valeurs légèrement supérieures à E_0 . A ce stade, des transitions vers les états du continuum surviennent et le photoélectron est émis avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen important où il est rétrodiffusé par plusieurs voisins. On parle de diffusion multiple.

La spectroscopie XANES renseigne sur la géométrie locale autour de l'atome absorbeur (degré d'oxydation, taux d'occupation des orbitales de valence, état de spin).

II.3.1.2. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy)

Le signal EXAFS correspond à l'ensemble des oscillations qui s'étendent de 50 eV jusqu'à environ 1000 eV après le seuil. Ce domaine d'énergie est suffisamment élevé pour éjecter un électron de cœur vers des états du continuum avec une énergie cinétique importante. Il s'agit alors d'une diffusion simple où le photoélectron est rétrodiffusé par un seul atome voisin entourant l'atome absorbeur. Il permet, à l'aide d'un formalisme mathématique utilisant la transformée de Fourier, d'obtenir une fonction de distribution radiale autour de l'atome absorbeur et d'en déduire par la suite les paramètres structuraux décrivant son environnement local (Nombre de coordination, distances interatomiques, désordre).

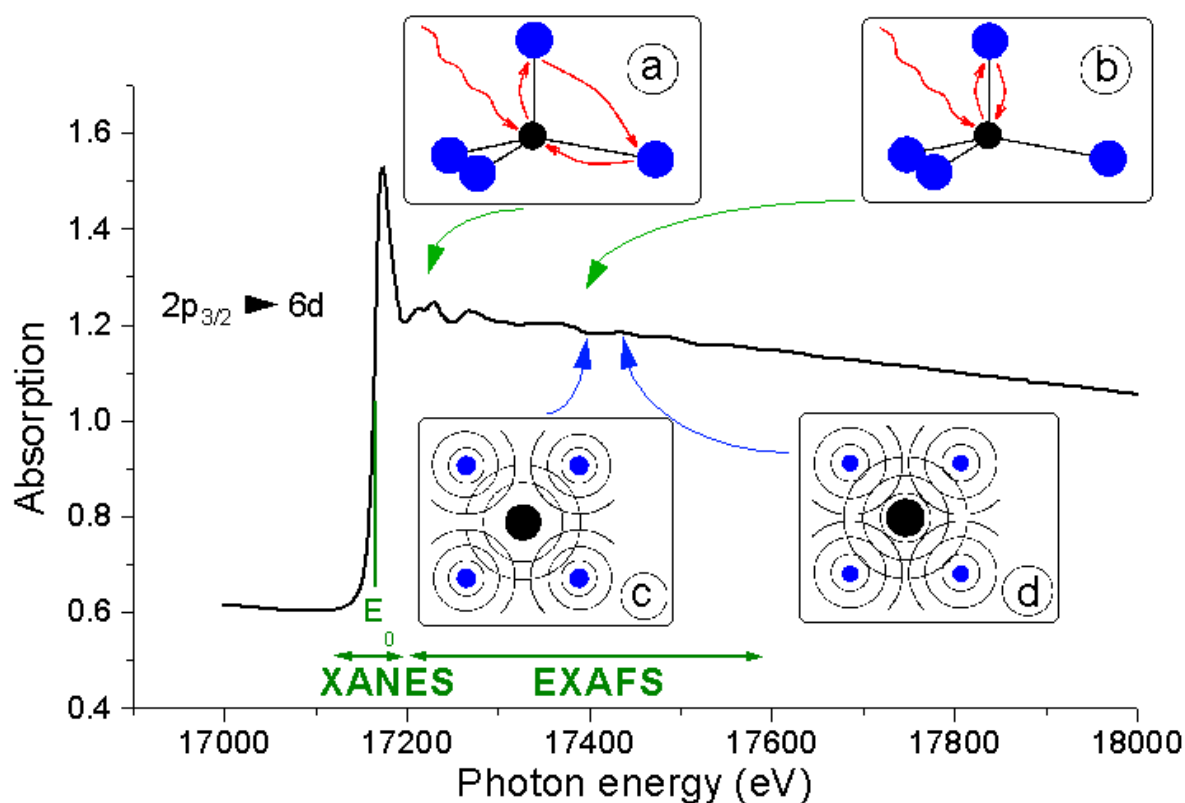


Figure II. 10. Allure générale d'un spectre d'absorption X mettant en exergue les domaines d'énergie des deux régions XANES et EXAFS.

Les informations fournies par les deux parties XANES et EXAFS sont complémentaires. Un spectre XANES est référencé par le type du seuil étudié (K, L, M...). Dans le cadre de nos expériences, le seuil étudié est le seuil K du Tc correspondant à l'excitation de l'électron de cœur provenant des niveaux de valence de symétrie s.

II.3.2. Détection du signal EXAFS

Le signal EXAFS se déduit de la mesure du coefficient d'absorption μ des rayons X. Sa détection peut s'effectuer en mode de transmission ou bien de fluorescence. Ces deux phénomènes sont répertoriés dans la figure II.11.

En mode de transmission, l'enregistrement du signal s'effectue en mesurant le flux de rayons X avant et après la traversée de l'échantillon à analyser. Dans ces conditions, le signal mesuré suit la loi de Beer-Lambert qui a pour formule :

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

où I_0 et I correspondent respectivement à l'intensité du faisceau incident et transmis, et x à l'épaisseur de l'échantillon. Cette méthode est favorisée pour la mesure des échantillons concentrés.

En mode de fluorescence, on mesure le flux incident I_0 et les rayons X de fluorescence I_f . Le coefficient d'absorption est mesuré par la relation : $\mu = I_f/I_0$. Généralement, le détecteur est placé à 90° du faisceau incident par rapport au plan horizontal et à 45° de l'échantillon. Ce mode de détection est plus efficace que la transmission quand les échantillons à analyser sont de faibles concentrations.

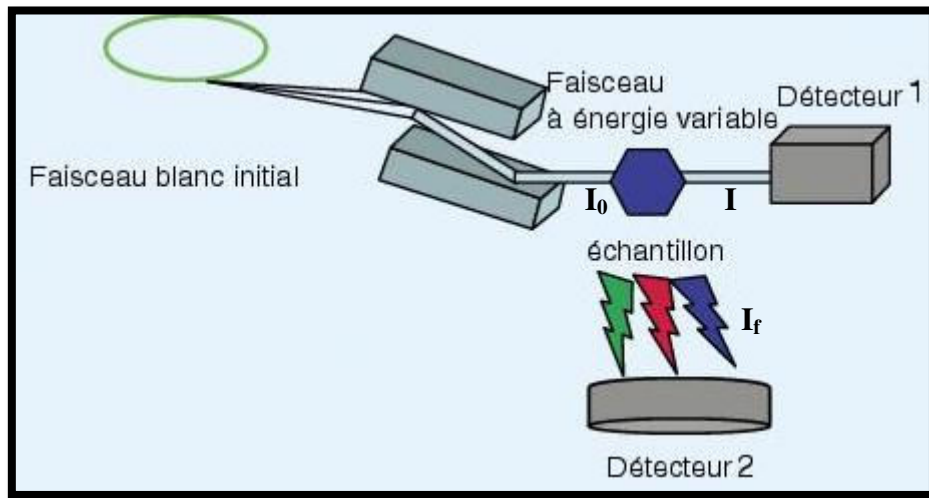


Figure II. 11. Montage simplifié de la chaîne d'expérimentation XAS en transmission (détecteur 1) et en détection de fluorescence (détecteur 2).

II.3.3. Formulation mathématique

La formulation EXAFS standard utilisée lors de l'analyse des spectres est basée sur plusieurs approximations :

- Approximation dipolaire électrique : la transition est de nature dipolaire.
- L'électron est éjecté d'un niveau 1 s.
- Approche mono-électronique : il n'y a pas d'interaction entre les électrons, seul le photoélectron éjecté du niveau 1 s participe au processus d'absorption.
- Approximation des ondes sphériques : l'onde sortante est une onde sphérique.
- Distribution gaussienne des distances interatomiques : les distances interatomiques R sont soumises à des fluctuations dues à l'agitation thermique et au désordre structural. La formulation EXAFS classique suppose que la distribution de distances, engendrée par le désordre d'origine thermique et structurale, est une gaussienne de largeur σ . Le désordre intervient alors dans le signal EXAFS comme un terme en $\exp(-2\sigma^2k^2)$. σ est appelé facteur de Debye-Waller qui représente la distribution de distances atome absorbeur-atome voisin.

- Approche de la diffusion simple : on suppose que l'interaction entre le photoélectron et l'atome voisin est une diffusion simple, c'est-à-dire que seuls les trajets aller-retour entre l'atome absorbeur et le rétrodiffuseur sont pris en compte.

Le coefficient d'absorption des rayons X peut ainsi être décrit par la règle d'or de Fermi, qui suppose que la transition est de nature dipolaire :

$$\mu = 4\pi^2 n \frac{e^2}{\hbar c} \sum_f \left| \left\langle f_i \left| \vec{\varepsilon} \cdot \vec{r} \right| f_f \right\rangle \right|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f)$$

Où :

- n est la densité d'atomes considérés.
- f_i est la fonction d'onde de l'état initial.
- f_f est la fonction d'onde décrivant l'état final de l'électron éjecté de l'absorbeur.
- $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{r}$ est l'hamiltonien d'interaction rayonnement-matière dans l'approximation dipolaire, produit scalaire du champ électrique du photon et du vecteur position du photoélectron.
- δ est la fonction de Dirac qui exprime le fait que la transition ne peut avoir lieu que pour des énergies du photon X bien définies (conservation de l'énergie).

La somme est faite sur tous les états finaux qui conservent l'énergie totale du système.

L'équation EXAFS dans le formalisme d'onde sphérique et de la diffusion simple est la suivante :

$$\chi(k) = \sum_j \chi_j(k) = - \sum_j \left[e^{\frac{-2R_j}{\lambda}} \right] \frac{N_j |f_j(\pi, k)|}{k R_j^2} \times \sin(2\vec{k} \cdot \vec{r}_j + 2\delta_i + \phi_j) \quad [\text{Bantignies-2011}]$$

Avec :

- N_j : nombre de coordination des atomes j à la distance R_j .
- λ : libre parcours moyen du photoélectron.

$e^{\frac{-2R_j}{\lambda}}$ est la probabilité, pour le photoélectron, d'effectuer un trajet aller-retour sans perturbation inélastique et sans disparition du trou de cœur.

- f_j : amplitude de rétrodiffusion de l'atome de type j .

- δ_j et Φ_j : fonctions de déphasage de l'atome central et de l'atome rétrodiffuseur.
- σ_j : facteur de Debye-Waller dans l'approximation d'une distribution gaussienne comprend un terme de désordre statique (distribution des distances) et dynamique (agitation thermique).

II.3.4. Instrumentation

II.3.4.1. Description de la cellule de mesure

L'analyse des échantillons radioactifs du technétium dans des milieux fortement acide (H_2SO_4 et HTFMS) par spectroscopie d'absorption X nécessite l'utilisation de cellules bien spécifiques qui répondent à ces contraintes.

Les échantillons sont transportés dans des enceintes à double confinement (**Figure II.12**).

L'ensemble du système est formé de deux parties :

- 1- La cellule interne (Première barrière de confinement) (**Figure II.13**).
 - 2- Le porte échantillon (Deuxième barrière de confinement).
- **La cellule interne de mesure** est composée de différentes pièces :
 - Une pièce en téflon massif dans laquelle sont pratiquées trois alvéoles oblongues d'un volume unitaire de 200 μL , des gorges pour positionnement de joints d'étanchéité, des trous permettant le passage des vis de serrage de ces joints, des orifices de remplissage des alvéoles,
 - six joints d'étanchéité toriques en viton,
 - deux fenêtres, en téflon de 200 μm d'épaisseur, transparentes au rayonnement synchrotron,
 - deux plaques de serrage en acier inoxydable 316 L appliquant une pression suffisante pour assurer l'efficacité des joints. Ces plaques comportent des fentes en face des alvéoles,
 - trois bouchons en acier inoxydable 316 L pour obturer les orifices de remplissage,
 - un joint plat en viton et une contre-plaque en acier inoxydable assurant l'étanchéité des orifices de remplissage.
 - **Le porte-échantillon** est constitué de :
 - Un cadre de téflon évidé pouvant contenir la cellule de mesure,
 - deux joints plats en viton,
 - deux fenêtres en téflon de 200 μm d'épaisseur (2),
 - deux plaques de serrage en acier inoxydable 316L permettant d'obtenir l'étanchéité de l'ensemble.

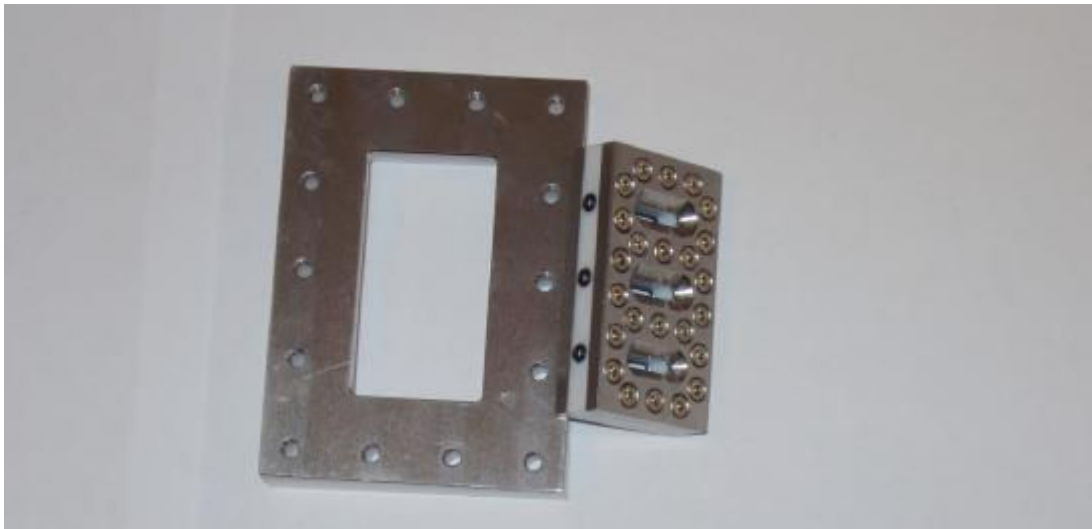


Figure II. 12. Système à double confinement pour transport et mesure d'échantillons radioactifs (Configuration Den Auwer).

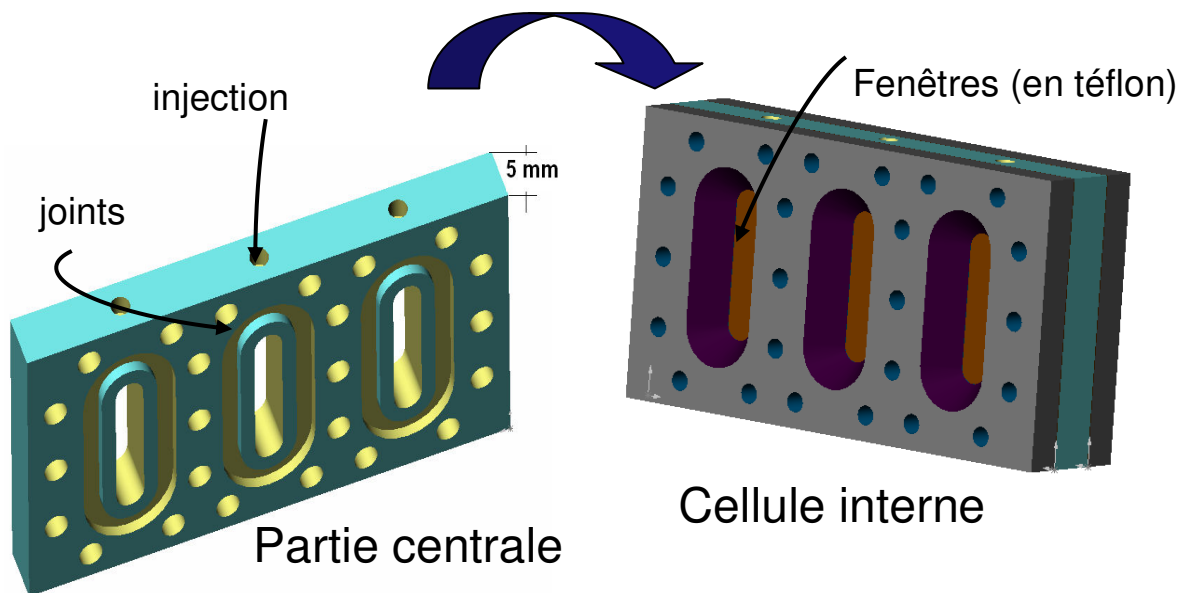


Figure II. 13. Schéma en 3D de la cellule interne de mesure utilisée dans les expériences de SAX.

Etant donné que les fenêtres en kapton habituellement utilisées avec ce type de cellules se dissolvent dans les acides sulfurique et triflique, de nouvelles fenêtres en polytetrafluoroéthylène (téflon) ont été usinées et conçues spécialement pour nos expériences. Ce matériau présente une excellente résistance aux attaques acides et aux chocs thermiques ainsi qu'une bonne tenue mécanique.

II.3.4.2. Application du rayonnement synchrotron

Les montages expérimentaux dédiés à l'absorption X sont installés dans les centres du rayonnement synchrotron. Un synchrotron est un type d'accélérateur circulaire dans lequel les particules se déplacent en paquets sur un rayon fixé, contrairement au cyclotron, et le champ magnétique croît de façon synchrone avec la vitesse des particules. Dès que des particules chargées relativistes subissent une accélération, elles perdent de l'énergie en émettant un rayonnement électromagnétique dit rayonnement synchrotron.

Un système de production et d'utilisation du rayonnement synchrotron est généralement constitué d'un ensemble de machines :

- L'accélérateur de particules linéaire : son rôle est de fabriquer un faisceau d'électrons pulsés,
- le booster : c'est un accélérateur de particules circulaire qui va entraîner une augmentation de l'énergie des électrons à des valeurs précises dans le domaine des énergies ultra-relativistes par une accélération due à un champ électrique,
- l'anneau de stockage : les électrons sont maintenus dans une trajectoire circulaire dans l'anneau de stockage grâce à des aimants de courbure.

Les lignes de lumière représentent l'interface entre la machine accélératrice de particules et les expériences. Ces lignes sont constituées de trois parties :

- Une cabine optique : C'est la première cabine où arrive le faisceau de lumière. Elle comprend un ensemble de miroirs et de monochromateurs permettant de focaliser les faisceaux lumineux et de les séparer suivant leurs longueurs d'onde. Les dispositifs optiques sont différents suivant les longueurs d'ondes (RX mous : monochromateur à réseau, condenseur..., RX durs : monochromateur à cristaux, collimateur, etc.),
- la cabine expérience : cette cabine est équipée d'un support sur lequel est déposé l'échantillon à analyser et d'un ensemble de détecteurs pour mesurer le flux de photons X avant et après la traversée de l'échantillon. La réponse peut être enregistrée par un ou plusieurs détecteurs selon le type de l'émission,
- la station du travail : de cette cabine, un système de pilotage et de stockage informatisé est assuré.

L'ensemble du montage expérimental est décrit dans la figure II.14.

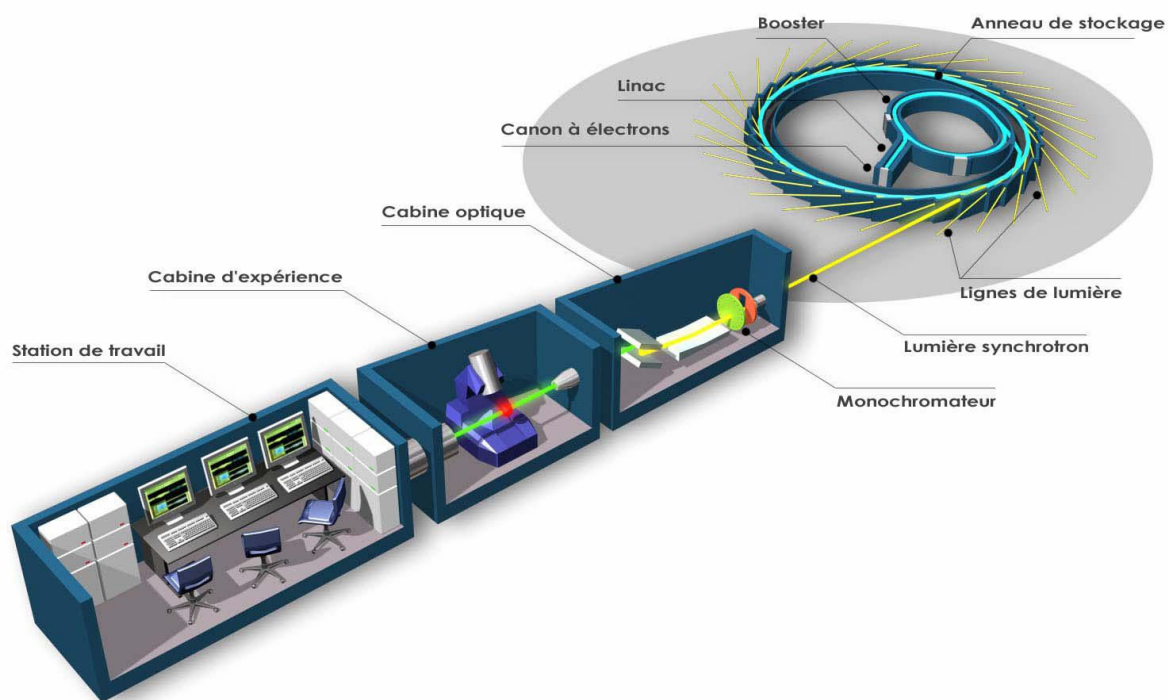


Figure II. 14. Schéma d'un spectromètre d'absorption X.

Lors de ce travail de thèse, les expériences d'absorption X ont été effectuées sur les lignes INE et MARS installées respectivement aux synchrotrons ANKA (Karlsruhe, Allemagne) et SOLEIL (Saclay, France). Les caractéristiques des deux synchrotrons sont répertoriées dans le tableau II.3.

Synchrotron	Circonférence de l'anneau en m	Energie E de la machine en GeV	Courant (mA)
SOLEIL (Saclay)	354	2,75	430
ANKA (Karlsruhe)	110,4	2,5	200

Tableau II. 3. Caractéristiques des synchrotrons ANKA ^[Rothe-2012] et SOLEIL.

Les deux lignes INE et MARS sont dédiées à la recherche en biologie, chimie et physique sur la matière radioactive à partir des rayonnements synchrotrons en accord avec les règles de sûreté nationales et européennes. Les données techniques de chaque ligne sont représentées dans le tableau II.4.

	Ligne INE au synchrotron ANKA	Ligne MARS au synchrotron SOLEIL
Domaine d'énergie (keV)	2,1 - 25	3,5 - 36
Résolution en énergie $\Delta E/E$	inférieure à 10^{-5}	inférieure à 3×10^{-4}
Taille du faisceau sur l'échantillon	$500 \times 500 \mu\text{m}^2$	$150 \times 150 \mu\text{m}^2$ à $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ en fonction de la configuration optique
Flux sur l'échantillon	2×10^{10} photons/s à 18 keV, Ge(422), 130 mA	4×10^{12} à 10 keV
Détecteur	- Chambre d'ionisation pour une détection en mode de transmission. - Détecteur de fluorescence à Germanium (5 pixel)	Plusieurs modèles adaptés à l'étude soit des échantillons dilués soit des échantillons fortement concentrés

Tableau II. 4. Données techniques des lignes INE (ANKA) et MARS (SOLEIL).

Les spectres d'absorption X des échantillons analysés ont été enregistrés au seuil K du Tc en mode de transmission sur la ligne INE (Figure II.15. a) et en mode de fluorescence sur la ligne MARS (Figure II.15.b).

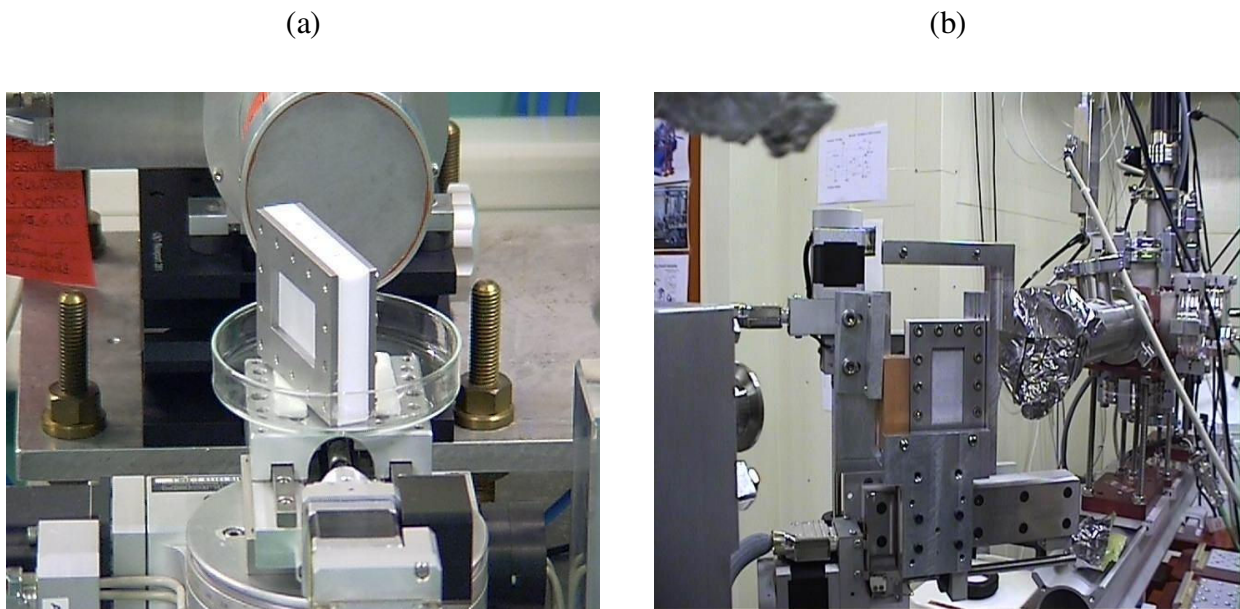


Figure II. 15. Positionnement de la cellule de mesure sur le support dans la cabine d'expérience, (a) : ligne INE (ANKA), (b) : ligne MARS (SOLEIL).

II.3.5. Présentation des codes de calculs : calcul DFT

Les structures proposées dans ce travail ont été optimisées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été réalisés à l'institut de physique nucléaire d'Orsay (IPN) avec Jérôme Roques en ayant recours au programme Gaussian 09. ^[Gaussian 09-2009] Nous avons utilisé la fonctionnelle de la densité B3LYP qui s'avère très efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques. ^[Becke-1993] Elle est obtenue par combinaison linéaire entre des potentiels d'échange non-local de Becke à trois paramètres ^[Becke-1993] et de corrélations non-locales de Lee, Yang et Parr ^[Lee-1988] d'où le nom B3LYP (Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr). Afin d'obtenir une représentation appropriée des orbitales atomiques, la base double zêta de Dunning-Hazinaga (D95V) a été choisie pour les atomes d'oxygène et d'hydrogène. ^[Dunning-1976] Quant aux atomes du soufre, la base 6-31++G** a été utilisée. Il est également possible de décrire les atomes par des pseudopotentiels permettant ainsi d'économiser des fonctions de base utilisées pour décrire les électrons de cœur. Il existe dans Gaussian plusieurs types de pseudopotentiels optimisés par différentes équipes. Dans cette étude, nous avons utilisé le pseudopotentiel SDD ECPs (Stuttgart/Dresden effective core potentials) pour le cœur de l'atome du Tc. ^[Andre-1991] L'effet de la solvation a été partiellement pris en compte en utilisant le modèle du continuum polarisable CPCM (Conductor Polarized Continuum Model) implémenté dans le logiciel Gaussian 09. ^[Barone-1998] (Avec une constante diélectrique de 80).

Les modèles théoriques optimisés sont par la suite reconstruits au moyen du logiciel FEF8 en introduisant les valeurs des coordonnées atomiques de l'ensemble des atomes contenus dans une sphère de rayons déterminée autour de l'atome central. Le résultat obtenu par FEF8 est l'ensemble des contributions de chacun des atomes voisins de Tc (cf annexe II). Ce logiciel permet ainsi d'intégrer l'ensemble des contributions et d'interpréter au mieux les spectres expérimentaux. ^[Newville-2001]

II.4. Autres méthodes

II.4.1. Dosage manganimétrique

Le dosage manganimétrique est une méthode de dosage d'oxydoréduction. L'oxydant utilisé est l'ion permanganate MnO_4^- , qui en milieu acide se réduit en Mn^{2+} . Ce dosage ne peut être fiable que si le milieu utilisé pour acidifier le mélange n'est pas réactif avec l'ion permanganate et la solution titrante. C'est pour cette raison que nous avons choisi l'acide sulfurique à la concentration 1 M. L'avantage majeur avec le dosage manganimétrique par rapport aux autres dosages c'est qu'il ne nécessite pas l'emploi d'un indicateur coloré car MnO_4^- est violet alors que l'ion réduit Mn^{2+} est incolore.

- Dosage de MnO_4^- par une solution de technétium réduit :

Afin d'avoir une idée plus précise sur le degré d'oxydation du Tc réduit, nous avons eu recours au dosage de MnO_4^- (solution titrée), initialement préparé dans H_2SO_4 (1 M), avec la solution de Tc (solution titrée). Indépendamment de la solution titrante, $\text{Mn}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$ est réduit en milieu acide selon la demi équation: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

La disparition de MnO_4^- en fonction du volume ajouté de la solution technétée sera suivie par spectrophotométrie UV-visible en se référant à la bande d'absorption ayant un maximum vers 525 nm ($\epsilon=2600 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

En milieu H_2SO_4 (1 M), le technétium s'oxyde en $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$. La demi-équation d'oxydation du Tc dépend aussi bien de son état d'oxydation initial que de sa nucléarité. L'équation générale de cette demi-réaction est : $(7n - m)\text{Mn}^{7+} + 5\text{Tc}_n^{m+} \rightarrow (7n - m)\text{Mn}^{2+} + 5n\text{Tc}^{7+}$

Avec :

n = nucléarité de Tc

m =le degré d'oxydation de Tc.

Au point d'équivalence, $5 \times [\text{Mn}] \times V(\text{Mn}) = (7n - m) \times [\text{Tc}] \times V(\text{Tc})$. Connaissant la quantité titrée de MnO_4^- , on peut remonter au degré d'oxydation m du Tc.

Un modèle de suivi du dosage manganimétrique par spectrophotométrie UV-visible est présenté dans la figure ci-dessous. Les spectres montrent que la réduction de MnO_4^- se traduit par une diminution des pics caractéristiques de cette espèce. L'oxydation de la solution titrante de Tc est marquée par l'apparition et l'augmentation des absorbances des bandes de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$ situées respectivement à 244 nm et 287 nm. La présence d'un point isobestique indique que la stoechiométrie de la réaction ne change pas durant la réaction chimique et qu'aucune réaction secondaire ne se produit durant le dosage.

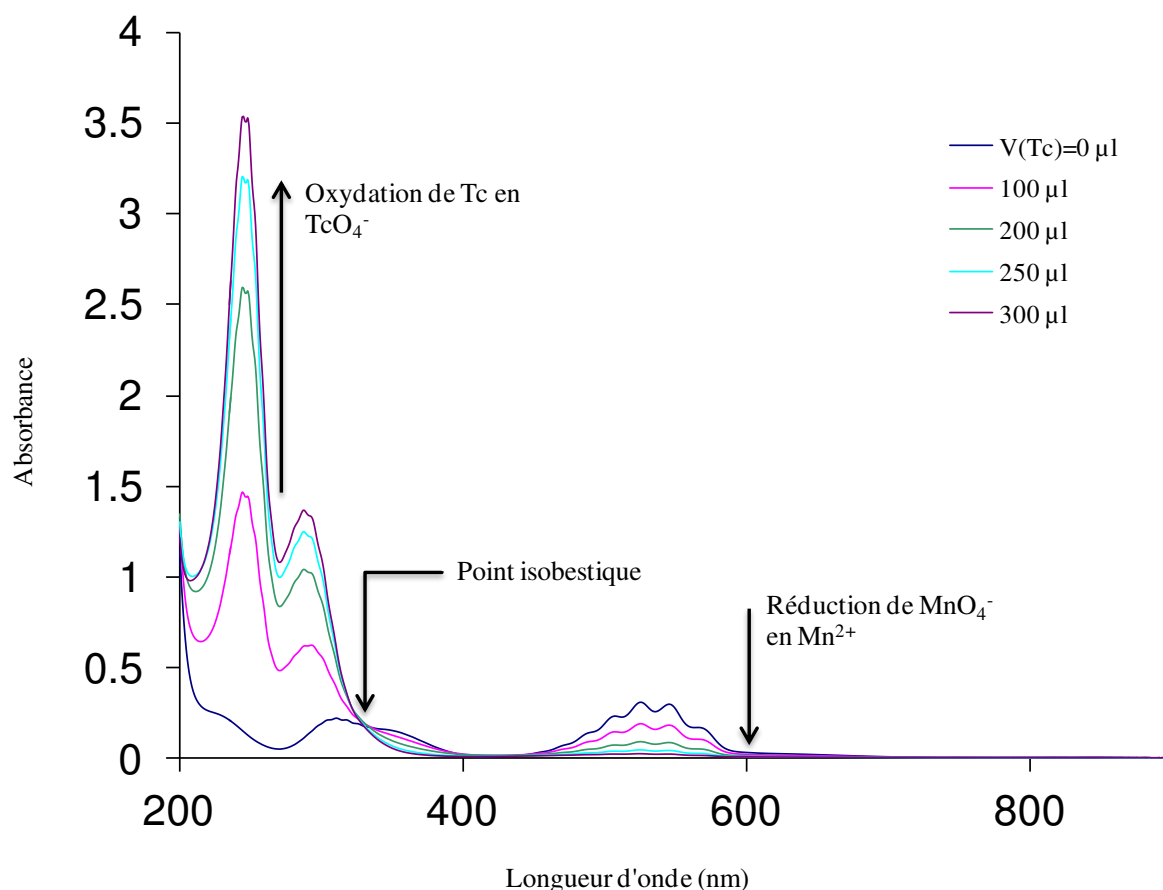


Figure II. 16. Spectrophotométrie UV-visible du dosage de permanganate par une solution de Tc réduit.

II.4.2. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique est une méthode spectroscopique généralement à fréquence fixe et à champ magnétique appliqué variable. C'est une technique de mesure physique locale permettant d'obtenir des informations concernant la nature des espèces magnétiques en présence, leurs concentrations et les interactions magnétiques entre elles. Son principe est basé sur la mesure de l'intensité du champ magnétique pour laquelle une absorption résonante est observée ainsi que la fréquence d'excitation correspondante. Cette absorption est généralement caractérisée par un paramètre appelé le facteur g qui est défini par l'expression suivante :

$$g = \frac{h \nu}{\mu_B H}$$

h = constante de Planck.

ν = fréquence d'observation.

μ_B = magnéton de Bohr.

H = champ magnétique pour lequel on obtient la résonance.

Un spectre R.P.E. peut être observé dans des substances possédant un spin non nul et donc un moment magnétique (centre paramagnétique). Ceci est applicable pour certains ions et complexes de métaux de transition. Dans cette étude, nous avons eu recours à la technique R.P.E pour analyser les échantillons de Mn réduit dans HTFMS. Les expériences ont été réalisées à l'institut des matériaux de Nantes (IMN). Le dispositif présenté dans la figure II.17 comprend une cavité de résonance permettant d'analyser un échantillon donné, un système de contrôle de la température permettant de réaliser des analyses de 110 K (solutions gelées) à 450 K (régulateur BVT3300) et une suite logicielle d'acquisition (WinAquisit) et de traitement des données (WinEPR). Les solutions de Mn ont été analysées dans des cellules spécifiques en quartz.



Figure II. 17. Dispositif expérimental d'un spectromètre à résonance paramagnétique électronique.

II.4.3. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique analytique qui permet de séparer les constituants d'un mélange en phase homogène gazeuse. Le principe d'analyse par chromatographie en phase gazeuse est schématisé dans la figure II.18. La séparation est fondée

sur l'entraînement de l'échantillon par un gaz vecteur, qui représente la phase mobile, dans une phase stationnaire absorbante ou adsorbante (solide ou liquide). Le temps d'élution des différents constituants varie selon leurs propriétés intrinsèques (taille, structure moléculaire, etc...) et selon leur affinité avec la phase stationnaire (polarité).

Durant les expériences de radiolyse de H_2SO_4 , nous avons utilisé un 490 Micro GC de chez AGILENT pour les mesures d'hydrogène moléculaire. Le gaz vecteur utilisé est de l'argon ultra pure (99,9999%) afin de mieux optimiser la sensibilité de la mesure en dihydrogène. La phase stationnaire est emprisonnée dans une colonne capillaire, CP-Molsieve 5 A, de diamètre interne de 0,32 mm et de longueur de 10 m. La température est fixée à 180°C au niveau de l'injecteur et à 60°C au niveau du four. Enfin, la détection se fait au moyen d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD). La sensibilité obtenue sur la mesure de l'hydrogène est de l'ordre de 700 ppb.

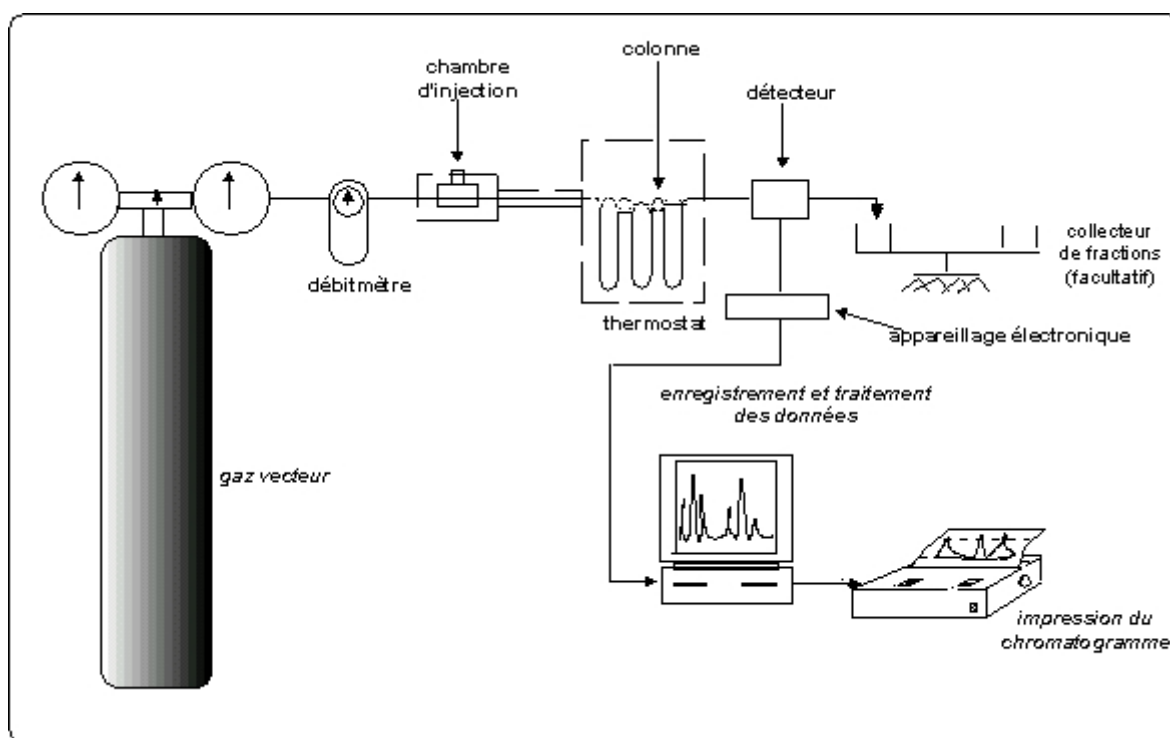


Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

Figure II. 18. Dispositif expérimental d'un spectromètre à résonance paramagnétique électronique.

Chapitre III

Chimie du technétium en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ en absence d'agent réducteur externe

Chapitre III. Chimie du technétium en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ en absence d'agent réducteur externe

Cette partie du travail a pour objectif d'étudier par spectrophotométrie UV-visible le comportement du technétium en milieu superacide, précisément en présence d'acide triflique. En effet, cette investigation s'introduit dans le cadre d'une meilleure compréhension de la chimie du technétium dans des conditions extrêmes d'acidité.

Dans une première partie, nous avons étudié l'effet de l'acidité sur le comportement de TcO_4^- à une concentration fixe de l'ion pertechnétate. Notre propos est dans une seconde partie, de suivre ces évolutions chimiques en variant la concentration initiale de TcO_4^- . Une étude cinétique sera également entreprise afin de mieux appréhender l'effet de pH et de la concentration de Tc sur les vitesses des réactions chimiques traitées.

III.1. Comportement du TcO_4^- (5×10^{-5} M) en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (de 1 M à 9 M)

III.1.1 Résultats spectrophotométriques

La solution technétée de départ est une solution de pertechnétate. En UV-visible, cette espèce incolore présente deux bandes caractéristiques ayant deux maxima d'absorption respectivement à 244 nm et 287 nm comme le montre la figure ci-jointe:

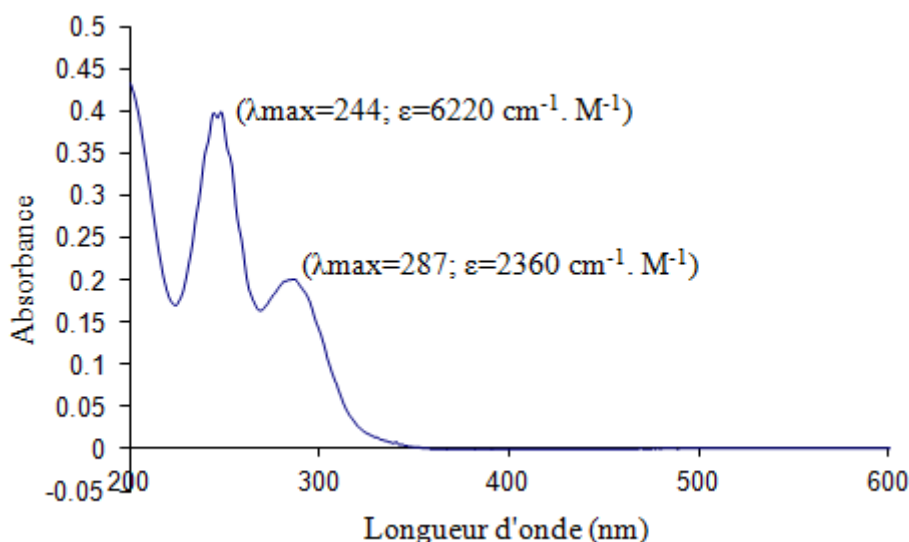


Figure III. 1. Spectre UV-visible de TcO_4^- (10^{-4} M) en solution aqueuse.

Pour des concentrations inférieures à 4 M en HTFMS, les résultats spectrophotométriques obtenus montrent que l'ion pertechnétate est stable.

Dans 4M de HTFMS, le spectre d'absorption de TcO_4^- (5×10^{-5} M) est légèrement modifié, tel qu'il est présenté dans la figure III.2. On note la formation d'un nouveau composé ayant une première bande large dans le visible à 492 nm.

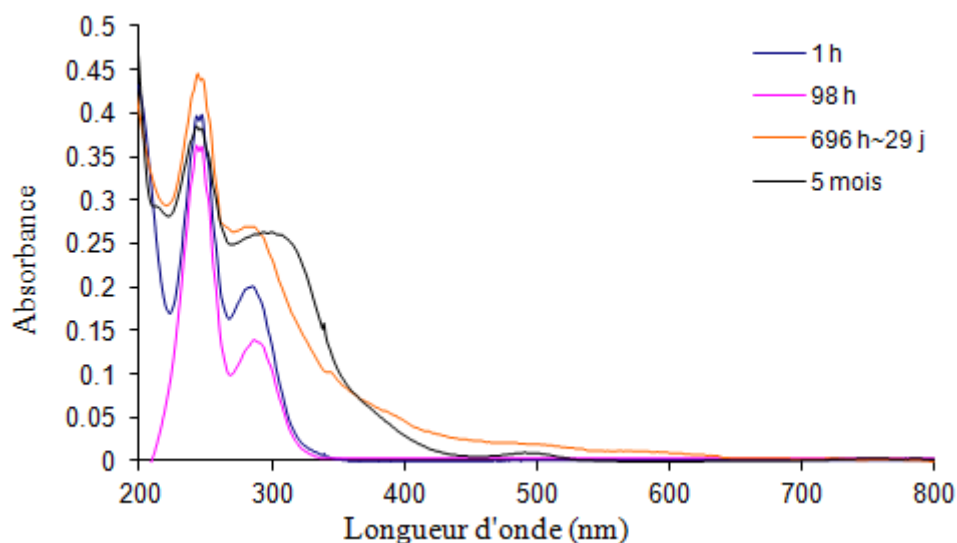


Figure III. 2. Spectres d'absorption UV-visible de TcO_4^- (5×10^{-5} M) en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 4 M en fonction du temps, trajet optique = 1 cm.

En milieu HTFMS 5 M, la transformation de TcO_4^- est observée après quelques jours du mélange. L'allure générale des spectres d'absorption enregistrés (Figure III.3) montre qu'il s'agit de la même espèce partiellement formée en milieu HTFMS 4M.

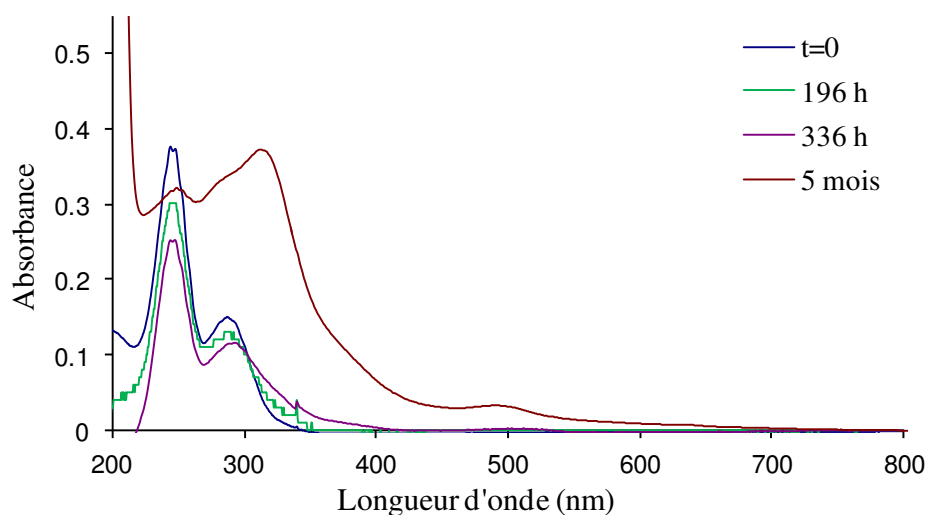


Figure III. 3. Spectres d'absorption UV-visible de TcO_4^- (5×10^{-5} M) dans l'acide triflique à la concentration 5 M en fonction du temps, trajet optique = 1 cm.

On distingue trois maxima d'absorption respectivement à 249 nm, 313 nm et 496 nm et un épaulement vers 379 nm. L'épaulement apparu entre 270 nm et 290 nm après 5 mois du mélange suggère qu'une partie du TcO_4^- est encore présente dans la solution.

i. Mise en évidence de la formation de $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$

Le spectre UV-Visible du Tc en milieu HTFMS (5 M) (Figure III.3) est similaire aux spectres d'absorption attribués aux différentes formes de Tc polymère réduit au degré d'oxydation IV. Plusieurs méthodes de réduction ont été menées :

- La réduction par voie électrochimique de TcO_4^- a été étudiée. En milieu acide, Vichot met en évidence la formation de l'espèce $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ dans les milieux sulfatés, chlorosulfatés et triflique pour une gamme de pH entre 0 et 3. [Vichot-2002] Le tableau III.1 montre que ces espèces présentent trois maxima dans les mêmes gammes de longueurs d'ondes observées dans nos expériences.

Milieu	Bande 1		Bande 2		Bande 3	
	λ (nm)	ϵ (mol.L ⁻¹)	λ (nm)	ϵ (mol.L ⁻¹)	λ (nm)	ϵ (mol.L ⁻¹)
[TFMS] = 0,268 M	261	5357	320	6275	496	642
[SO ₄ ²⁻] = 0,1 M	251	4938	316	6450	495	587
[SO ₄ ²⁻] = 0,1 M, [Cl ⁻] = 3 M	260	5639	316	6450	495	587

Tableau III. 1 Longueurs d'ondes et valeurs des coefficients d'extinction molaire des composés de Tc obtenus par voie électrochimique à pH=1,5. [Vichot-2001]

- Des études de réduction du TcO_4^- par voie radiolytique ont été effectuées. En milieu acide, Sekine et al. ont montré que l'ion pertechnétate est réduit au degré d'oxydation IV sous irradiation par les rayonnements de freinage dans H_2SO_4 (pH = 1,8). Le spectre d'absorption UV-visible correspond à la forme polymère $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$. [Sekine-2002] A pH alcalin, la radiolyse γ de l'ion pertechnétate dans certains milieux complexants de type EDTA, TCTA, NTA et IDA contribue à la formation de complexes dimères $[(\text{L})_2\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}(\text{L})_2]^{4-L}$ (avec L=Ligand). Ces complexes possèdent la même allure générale du spectre UV-visible.

Le tableau III.2 illustre de différents exemples de structures polymériques de Tc en milieu complexant. La bande d'absorption large située vers 496 ± 30 nm dans le visible correspond aux transitions $\delta \rightarrow \delta^*$ dans le cœur $\text{Tc}_2(\mu\text{-O})_2$.

Nature du ligand	Formule	Longueur d'onde (nm)	Coefficient d'extinction molaire ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Références
SO_4^{2-}	$\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$	496	700	[Sekine -2004]
		595	587	[Vichot-2002]
H_2EDTA	$[(\text{L})_2\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}(\text{L})_2]^0$	496	2000	[Burgi-1981]
TCTA	$[(\text{L})_2\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}(\text{L})_2]^{2-}$	520	2400	[Linder-1989]
Oxalate	$[(\text{L})_2\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}(\text{L})_2]^{4-}$	503	5000	[Alberto-1990]

Tableau III. 2. Données bibliographiques sur les bandes d'absorption caractéristiques des espèces polymères de Tc et situées autour de 500 nm.

A des acidités plus élevées en HTFMS, la disparition des ions pertechnétates devient plus rapide. Le changement spectral de TcO_4^- dans 7 M HTFMS est observé après quelques heures du mélange alors qu'à la concentration 9 M de l'acide, l'instabilité du spectre d'absorption de TcO_4^- est apparue dès les premières minutes du mélange. Ainsi, on remarque que la cinétique de formation de la nouvelle espèce technétée augmente en fonction de la concentration de HTFMS. En revanche, la disparition totale de TcO_4^- est un processus relativement lent qui dure plusieurs mois. A cet effet, une étude cinétique sera menée sur la réduction du technétium dans l'acide triflique à 7, 8 et 9 M.

Les deux spectres d'absorption (a) et (b) du technétium en milieu HTFMS 7 M et 8 M (Figure III.4) obtenus après plusieurs jours du mélange sont très voisins. Ils présentent quatre maxima d'absorption à 251 nm, 318 nm, 426 nm et 496 nm ainsi qu'un épaulement à 379 nm. Cependant, l'absence de la bande à 426 nm pour les acidités 5 M et 6 M montre que le mécanisme de réduction de TcO_4^- est dépendant de la concentration de l'acide. La bande à 426 nm peut être assignée à la formation d'une deuxième espèce de Tc réduit.

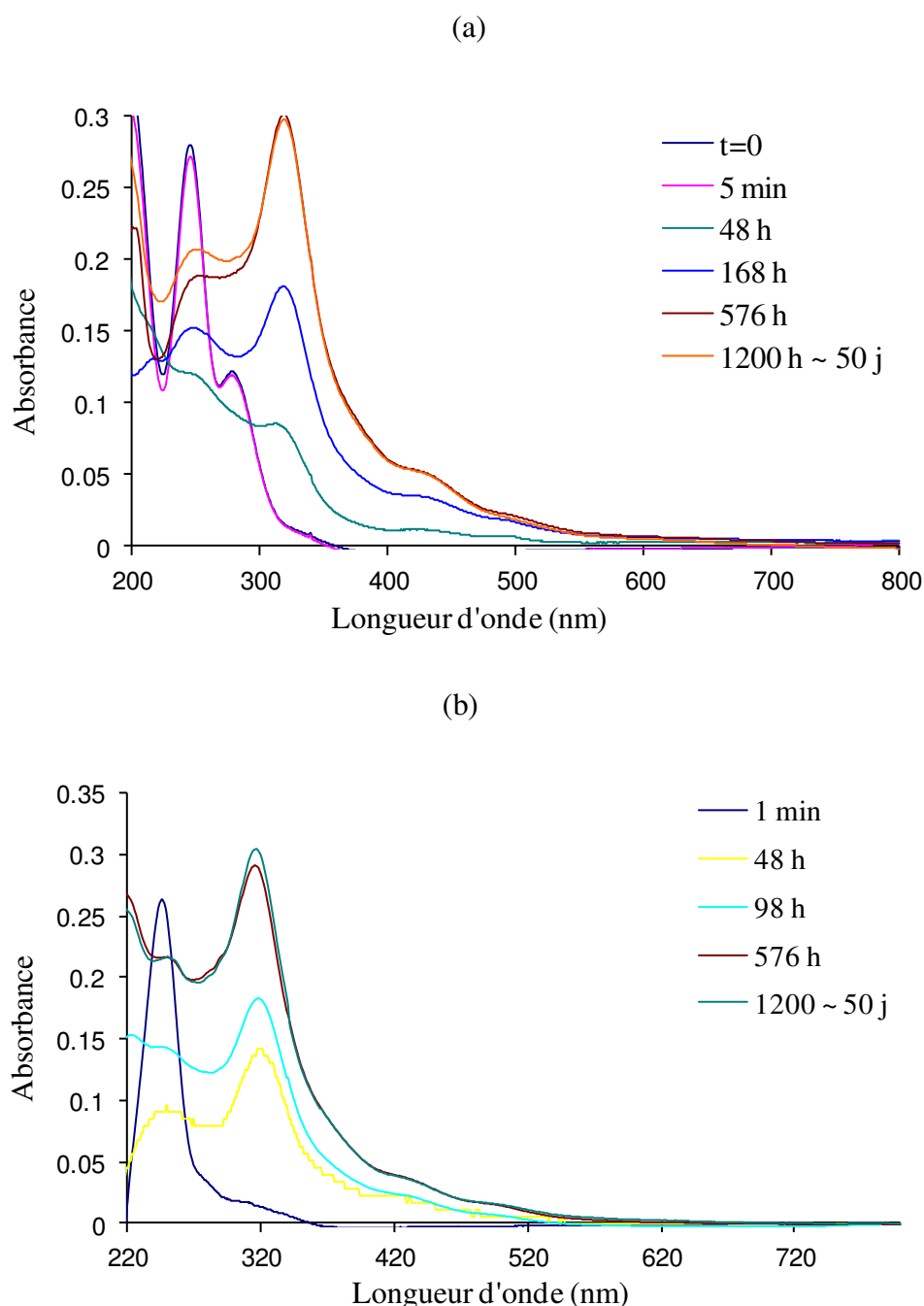


Figure III. 4. Spectres d'absorption UV-visible de $\text{TcO}_4^- (5 \times 10^{-5} \text{ M})$ dans l'acide triflique aux concentrations 7 M (a) et 8 M (b) en fonction du temps, trajet optique = 1 cm.

A 9 M, le spectre UV-visible présente quatre maxima à 247 nm, 310 nm, 418 nm et 496 nm (Figure III.5). On note également un chevauchement entre les bandes d'absorption à 418 nm et 496 nm. Par rapport aux concentrations 7 M et 8 M en acide, l'absorbance à 418 nm augmente alors que celle à 310 nm diminue. Cette constatation est concordante avec la présence d'un mélange de deux espèces de Tc réduit.

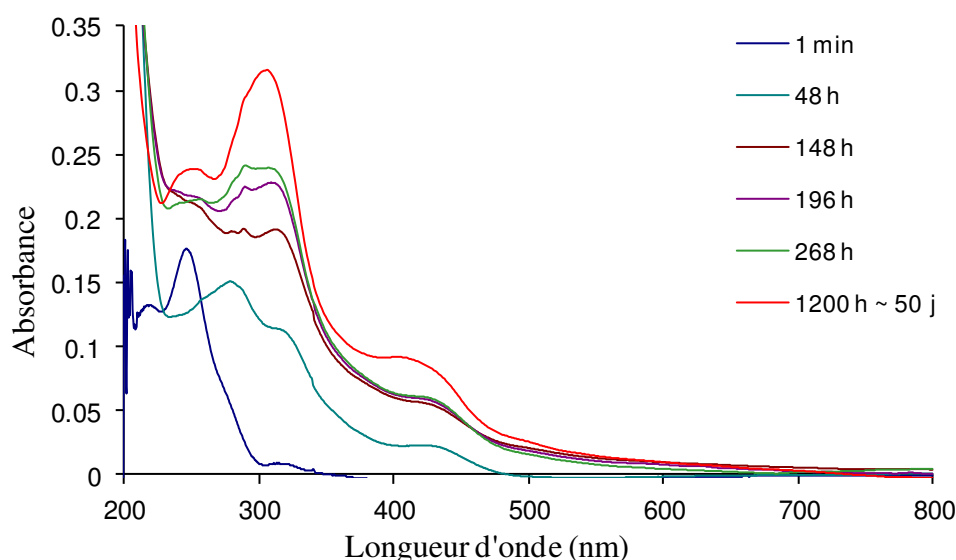


Figure III. 5. Evolution du Tc (VII) ($5,659 \times 10^{-5}$ M) en fonction du temps dans 9 M de HTFMS, trajet optique = 1 cm.

Il est important de noter que la transformation de TcO_4^- n'a pu être suivie à la concentration 10 M de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ en raison de la cristallisation du mélange H_2O -HTFMS quelques minutes après la préparation de la solution. La fraction molaire N_{HTFMS} est de 0,63 pour une concentration de 10 M. D'après le digramme de cristallisation rapporté par Corkum et Milne, cette valeur correspond à une température de cristallisation supérieure à 10°C (Figure III.6). [Corkum-1978]

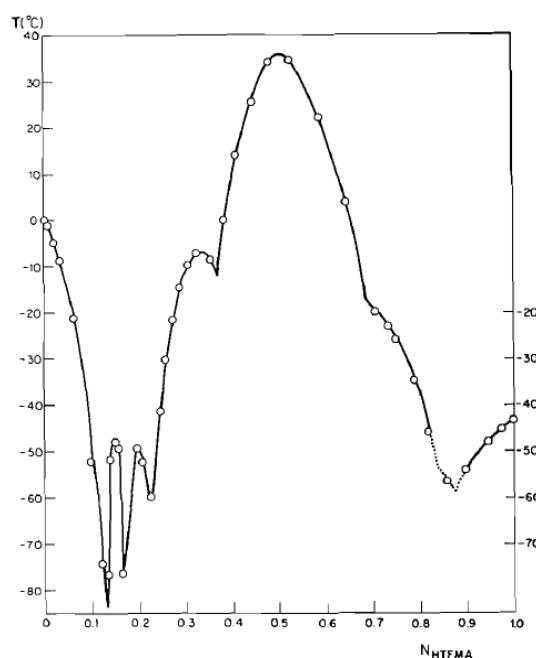


Figure III. 6. Diagramme de cristallisation des mélanges H_2O -HTFMS. [Corkum-1978]

Les caractéristiques des bandes d'absorption des espèces de Tc obtenues en fonction HTFMS sont consignées dans le tableau III.3. Les coefficients d'extinction molaire sont calculés à partir de la loi de Beer-Lambert en partant de la formule appliquée à une seule espèce en solution, soit $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ (avec ϵ =coefficient d'extinction molaire, l =trajet optique et C =concentration de l'espèce absorbante en mol.L^{-1}). Cependant, nous venons de constater qu'il s'agit d'un mélange d'espèces absorbantes en milieu HTFMS 7 M, 8 M et 9 M ce qui rend les valeurs d'absorptivité erronées. Toutefois, ces valeurs calculées permettront de comparer l'évolution du système des deux mélanges en fonction de la concentration de l'acide. Compte tenu des incertitudes de mesure des absorptivités, on remarque que la quantité de l'espèce polymère ayant les bandes caractéristiques 1, 2 et 4 diminue en fonction de l'acidité inversement à la deuxième espèce (bande 3) qui se stabilise vers les plus forte concentrations en HTFMS.

Concentration de HTFMS (mol. L ⁻¹)	Bande 1		Bande 2		Bande 3		Bande 4	
	$\lambda_{1\text{max}}$ (nm)	ϵ_1 (cm ⁻¹ .M ⁻¹)	$\lambda_{2\text{max}}$ (nm)	ϵ_2 (cm ⁻¹ .M ⁻¹)	$\lambda_{3\text{max}}$ (nm)	ϵ_3 (cm ⁻¹ .M ⁻¹)	$\lambda_{4\text{max}}$ (nm)	ϵ_4 (cm ⁻¹ .M ⁻¹)
5 M	249	5340	313	6136	—	—	492	547
7 M	251	4140	318	5980	426	1020	496	380
8 M	250	4306	316	6080	426	972	496	318
9 M	247	4117	310	5484	418	1414	498	301

Tableau III. 3. Caractéristiques des bandes d'absorption des espèces de Tc réduit, formées par mise en solution de TcO_4^- (5×10^{-5} M) dans l'acide triflique (5, 6, 7, 8 et 9 M). Conditions expérimentales : $[\text{TcO}_4^-] = 5 \times 10^{-5}$ M.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de réduction de Tc en milieu triflique, une estimation des paramètres cinétiques a été effectuée.

La vitesse volumique de formation de l'espèce Tc(IV) polymère à $t=0$ s est calculée à partir de la tangente de la courbe cinétique tracée en se référant aux absorbances de la bande caractéristique située autour de 316 nm, enregistrées en fonction du temps de mélange. En milieu HTFMS 7M, la vitesse volumique de formation du Tc polymère est de $6,99 \times 10^{-11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'augmentation de la concentration de HTFMS est suivie d'un accroissement de la cinétique de réduction de Tc jusqu'à une valeur de $1,43 \times 10^{-10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ mesurée à 9 M de l'acide.

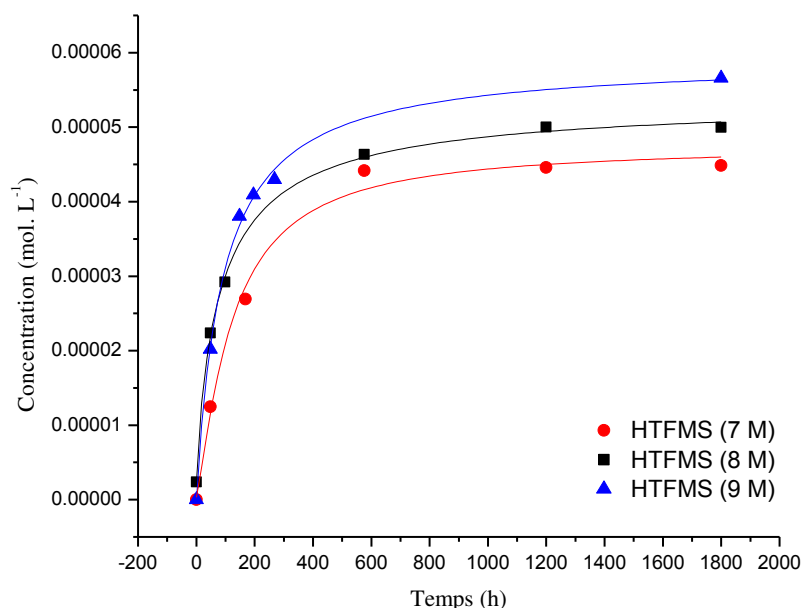


Figure III. 7. Courbes de formation de Tc(IV) polymère en fonction du temps.

Afin d'avoir plus de certitudes sur les valeurs des coefficients d'absorption molaire calculés, nous avons procédé au même type d'expériences en utilisant des concentrations plus élevées en Tc.

III.2. Comportement du TcO_4^- (10^{-4} M) en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (4, 5, 6, 7, 8 et 9 M)

En augmentant la concentration initiale de l'ion pertechnétate, les résultats spectrophotométriques montrent que TcO_4^- reste stable pour des concentrations en HTFMS inférieures ou égales à 4 M.

Dans l'acide triflique à 5 M, le changement du spectre d'absorption UV-visible de Tc (VII) ($1,12 \times 10^{-4} \text{ M}$) en fonction du temps est présenté dans la figure III.8. La réaction de transformation du technétium heptavalent en Tc(IV) polymère est marquée par les maxima d'absorption à 249 nm, 313 nm et 492 nm. Cependant, cette réaction est limitée. Le tableau III.4 montre que si on considère que la réduction du pertechnétate est totale, les valeurs calculées des coefficients d'absorption molaire seront faibles par rapport aux données de la littérature. ^[Vichot-2001] On en déduit qu'une fraction de TcO_4^- est encore présente dans la solution. Par conséquent, la réduction de Tc (VII) devient encore plus lente quand la quantité de matière en TcO_4^- augmente pour une concentration fixe de HTFMS.

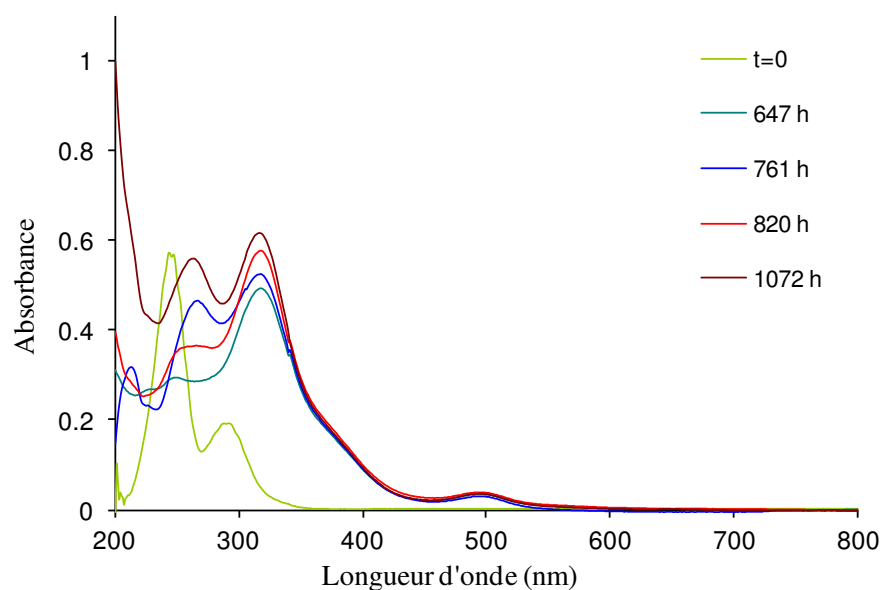


Figure III. 8. Evolution du Tc (VII) ($1,12 \times 10^{-4}$ M) en fonction du temps dans HTFMS 5 M, trajet optique = 1 cm.

Concentration de HTFMS (mol. L ⁻¹)	Bande 1		Bande 2		Bande 3		Bande 4		Références
	$\lambda_{1\max}$ (nm)	ϵ_1 (cm ⁻¹ .M ⁻¹)	$\lambda_{2\max}$ (nm)	ϵ_2 (cm ⁻¹ .M ⁻¹)	$\lambda_{3\max}$ (nm)	ϵ_3 (cm ⁻¹ .M ⁻¹)	$\lambda_{4\max}$ (nm)	ϵ_4 (cm ⁻¹ .M ⁻¹)	
5 M	249	4982	313	5133	—	—	492	380	Ce travail
6 M	249	5733	316	6225	—	—	495	408	Ce travail
7 M	251	4697	318	6726	426	1116	mal identifiée		Ce travail
8 M	250	5250	318	6670	426	1111	496	560	Ce travail
9 M	247	4223	310	5590	418	1608	—	—	Ce travail
[TFMS] =0,268 M	261	5357	320	6275	—	—	496	642	[Vichot-2001]
[SO₄²⁻] =0,1 M	251	4938	316	6450	—	—	495	587	[Vichot-2001]
[SO₄²⁻]=0,1 M, [Cl⁻]=3 M	260	5639	316	6450	—	—	495	587	[Vichot-2001]

Tableau III. 4. Caractéristiques des bandes d'absorption des espèces de Tc réduit, formées par mise en solution de TcO₄⁻ (10^{-4} M) dans l'acide triflique (5, 6, 7, 8 et 9 M).

De nouveau, les calculs des absorptivités confirment la disparition progressive de l'espèce polymère $Tc_nO_y^{(4n-2y)+}$ en fonction de l'acidité et la stabilisation d'une deuxième espèce caractérisée par un maximum d'absorption vers 426 nm.

En milieu HTFMS (6 M), on remarque que la réaction de réduction du Tc(VII) continue jusqu'à six mois. L'allure du spectre d'absorption UV-visible est similaire à celui observé dans HTFMS 5 M. Cependant, la cinétique reste relativement rapide à plus forte concentration en acide (Figure III.9).

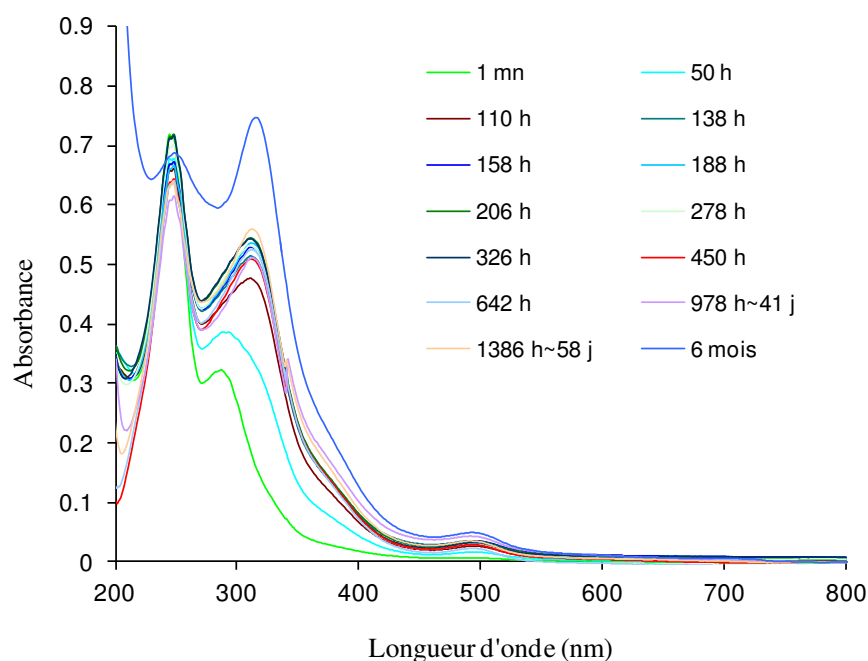


Figure III. 9. Evolution spectrophotométrique du Tc (VII) ($1,2 \times 10^{-4}$ M) en fonction du temps en milieu HTFMS 6 M, trajet optique = 1 cm.

Pour les concentrations 7 M et 8 M, la présence d'une deuxième espèce est marquée par l'apparition de la bande à 426 nm tel qu'il est présenté dans les figures III.10 et III.11.

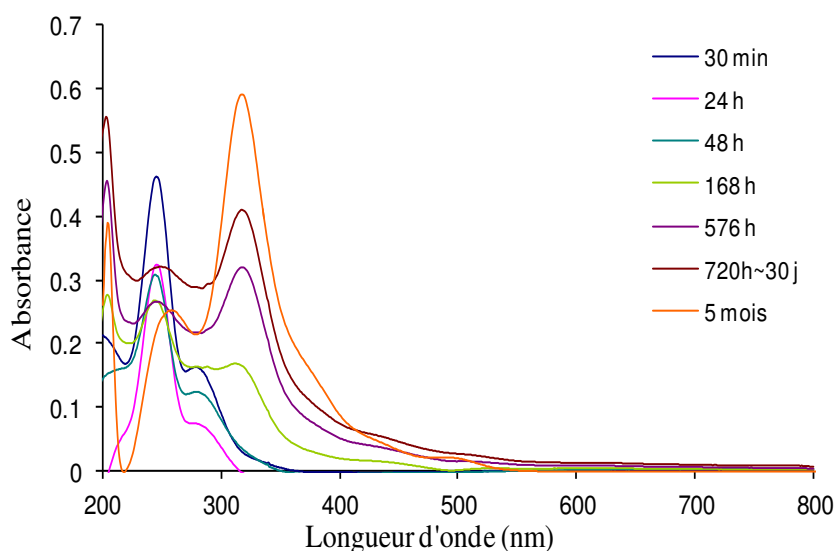


Figure III. 10. Evolution spectrophotométrique du Tc (VII) ($1,38 \times 10^{-4}$ M) en fonction du temps dans HTFMS 7 M, trajet optique = 1 cm.

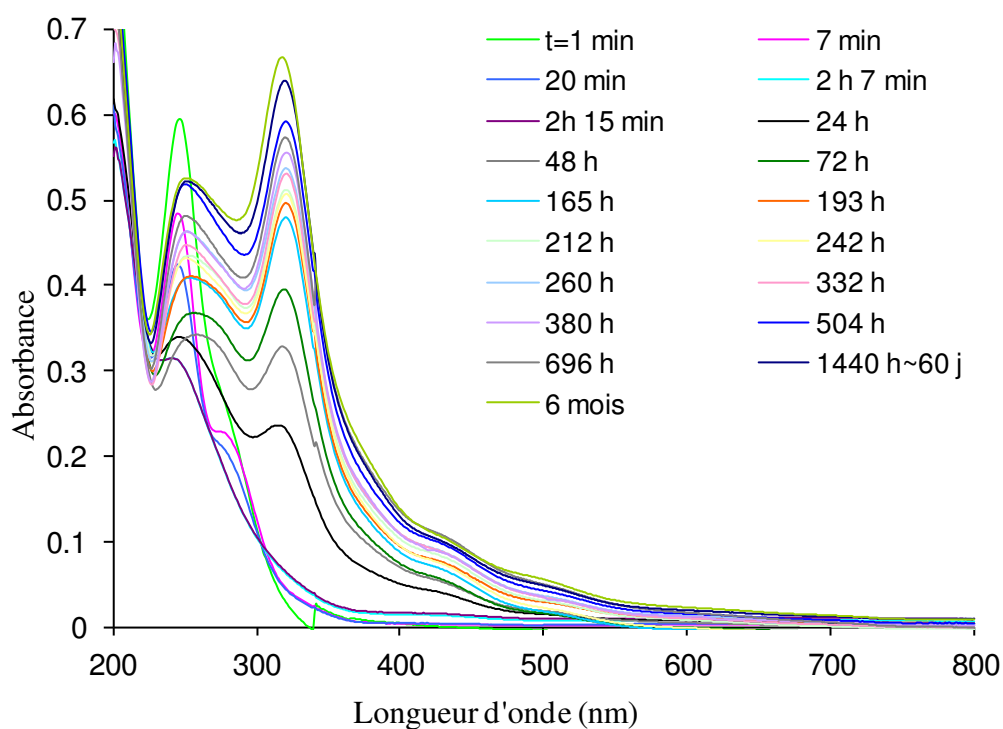


Figure III. 11. Evolution spectrophotométrique du Tc (VII) (10^{-4} M) en fonction du temps dans HTFMS 8 M, trajet optique = 1 cm.

Les coefficients d'absorption molaire déterminés dans ces conditions sont similaires aux valeurs trouvées à 5×10^{-5} M de TcO_4^- . En conclusion, les proportions des deux espèces réduites de Tc sont indépendantes de la concentration de l'ion pertechnétate initialement introduit dans l'acide.

Dans le paragraphe précédent (III.1), nous venons de déceler la présence de deux espèces réduites de Tc en milieu HTFMS 9M : une première espèce qui est l'espèce Tc (IV) polymère et une deuxième non encore identifiée. La figure III.12 montre que le système TcO_4^- (10^{-4} M)–HTFMS (9 M) est très instable. Les spectres UV-visibles enregistrés en fonction du temps montrent qu'après 268 h de réduction, une réoxydation partielle du Tc réduit est survenue après ~ 340 h du mélange. Il est donc difficile de donner des valeurs précises des coefficients d'absorption molaire de l'espèce polymère à partir de ces spectres. On montrera par la suite que la réaction de réoxydation de Tc est due à la dismutation de la deuxième espèce en Tc(IV) et Tc(VII) ce qui est tout à fait cohérent avec l'augmentation continue des absorptions des bandes à 278 nm et 316 nm respectivement attribuées aux formes TcO_4^- et Tc(IV) polymère.

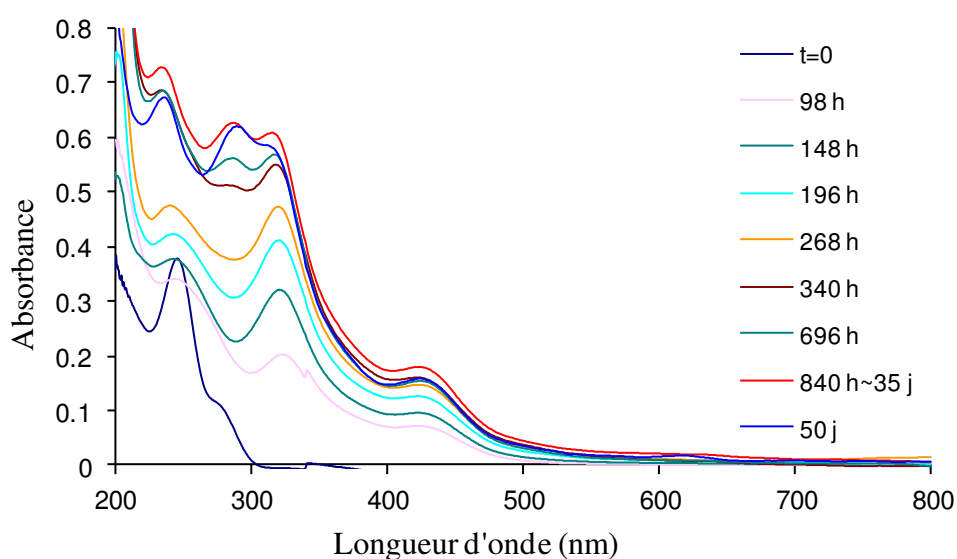


Figure III. 12. Evolution du Tc (VII) (10^{-4} M) en fonction du temps en milieu HTFMS 9 M, trajet optique = 1 cm.

La cinétique de formation de $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ a été suivie par mesure de l'absorbance de la bande caractéristique à 316 nm en fonction de la concentration de HTFMS. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.13.

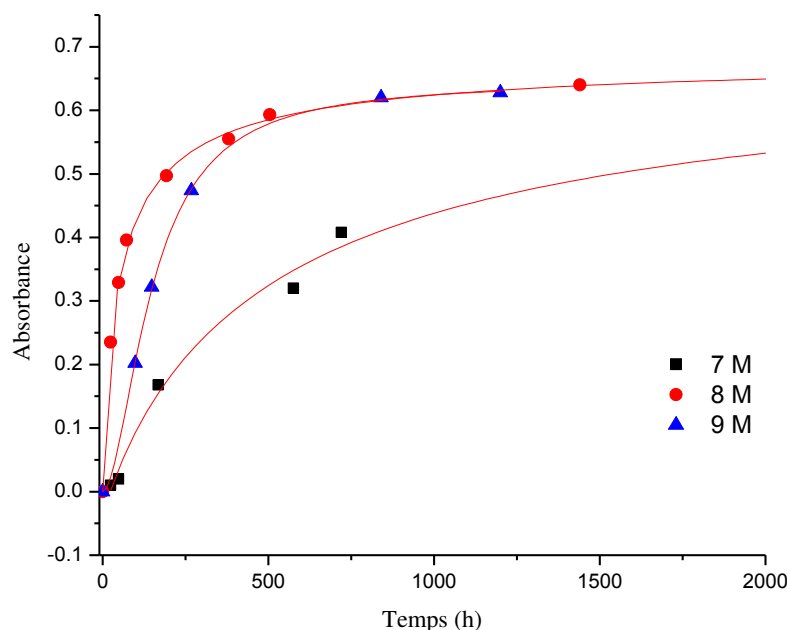


Figure III. 13. Cinétique d'évolution de l'espèce $Tc_nO_y^{(4n-2y)+}$ par mesure de l'absorbance de la bande caractéristique à 316 nm en fonction de la concentration de HTFMS.

La figure montre que la formation de l'espèce polymère ne varie pas proportionnellement à la concentration de l'acide bien que les vitesses de réactions à 8 M et 9 M en HTFMS se rapprochent. Ceci est dû à la présence simultanée de deux espèces de Tc réduit. L'espèce polymère observée dès 5 M en HTFMS est d'autant plus instable que la concentration en acide est importante. Quand la quantité de l'espèce 2 augmente à 9 M HTFMS, celle-ci se disproportionne en Tc(VII) et Tc(IV) polymère en présence d'eau. Ainsi, c'est la réoxydation en TcO_4^- qui perturbe la cinétique de formation de l'espèce polymère $Tc_nO_y^{(4n-2y)+}$.

III.3. Comportement du TcO_4^- (4×10^{-3} M) en milieu CF_3SO_3H (5, 6, 7, 8 et 9 M)

A la concentration 4×10^{-3} M de TcO_4^- , la cinétique de réduction de Tc(VII) est encore plus faible. La disparition de TcO_4^- par spectroscopie UV-visible en fonction de l'acidité est mentionnée dans l'ensemble des figures III.14 à III.18.

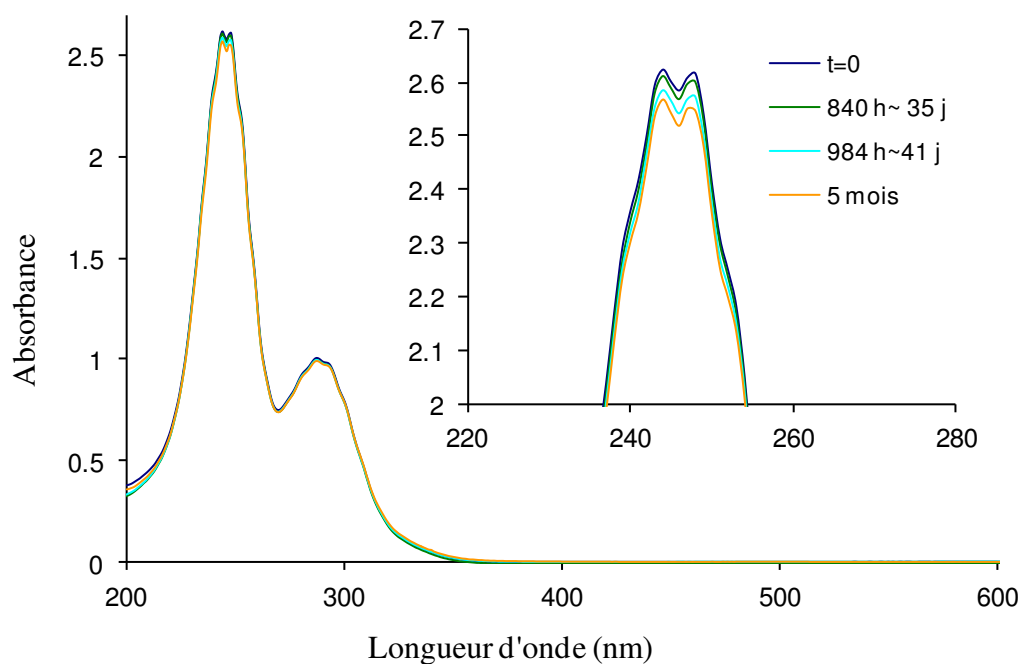


Figure III. 14. Suivi de l'évolution du Tc (VII) (5×10^{-3} M) en fonction du temps en milieu HTFMS 5 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 mm.

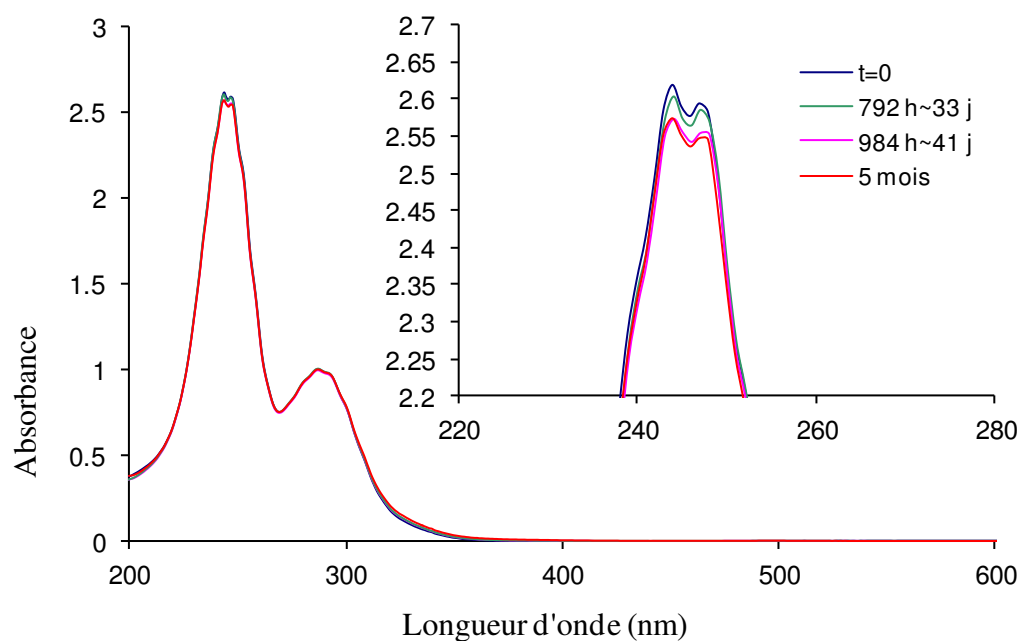


Figure III. 15. Suivi de l'évolution du Tc (VII) ($4,19 \times 10^{-3}$ M) en fonction du temps en milieu HTFMS 6 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 mm.

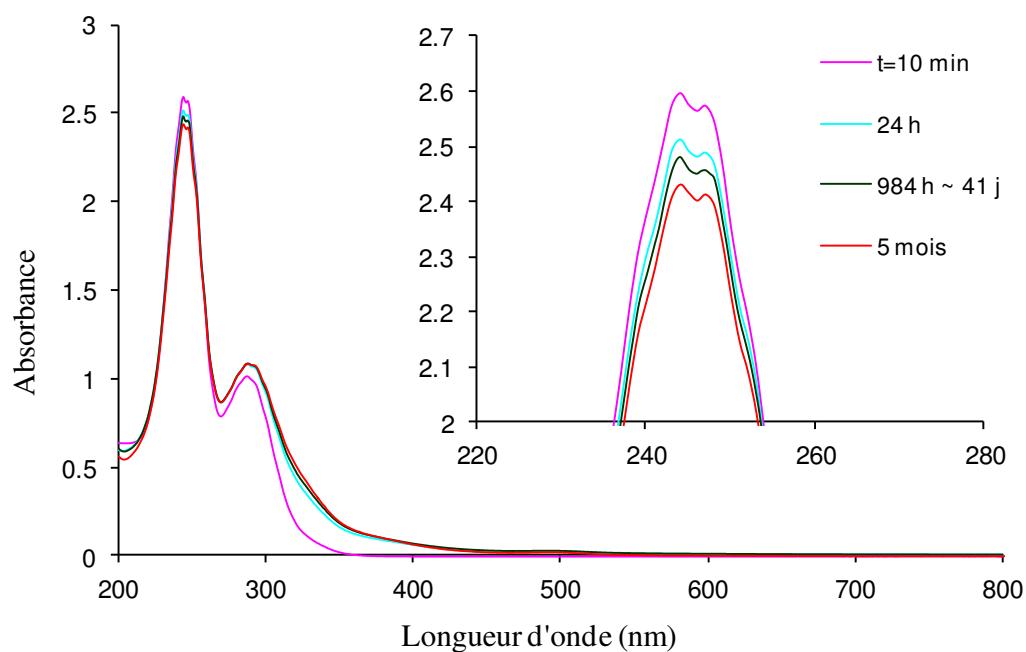


Figure III. 16. Suivi de l'évolution du Tc (VII) ($4,11 \times 10^{-3}$ M) en fonction du temps en milieu HTFMS 7 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 cm.

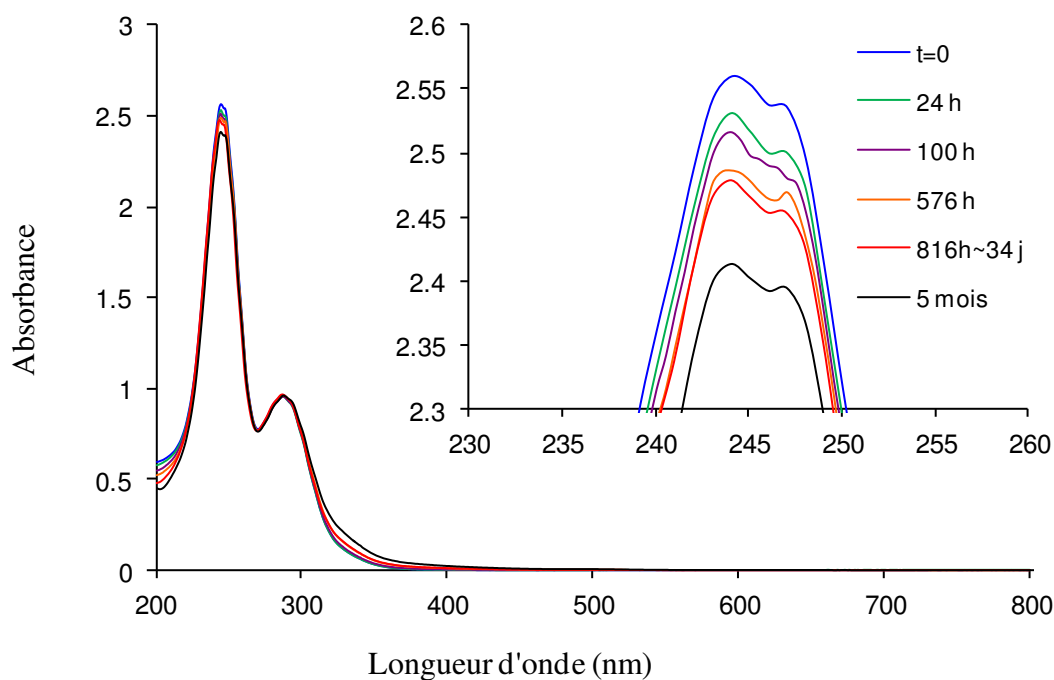


Figure III. 17. Suivi de l'évolution du Tc (VII) ($4,11 \times 10^{-3}$ M) en fonction du temps en milieu HTFMS 8 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 cm.

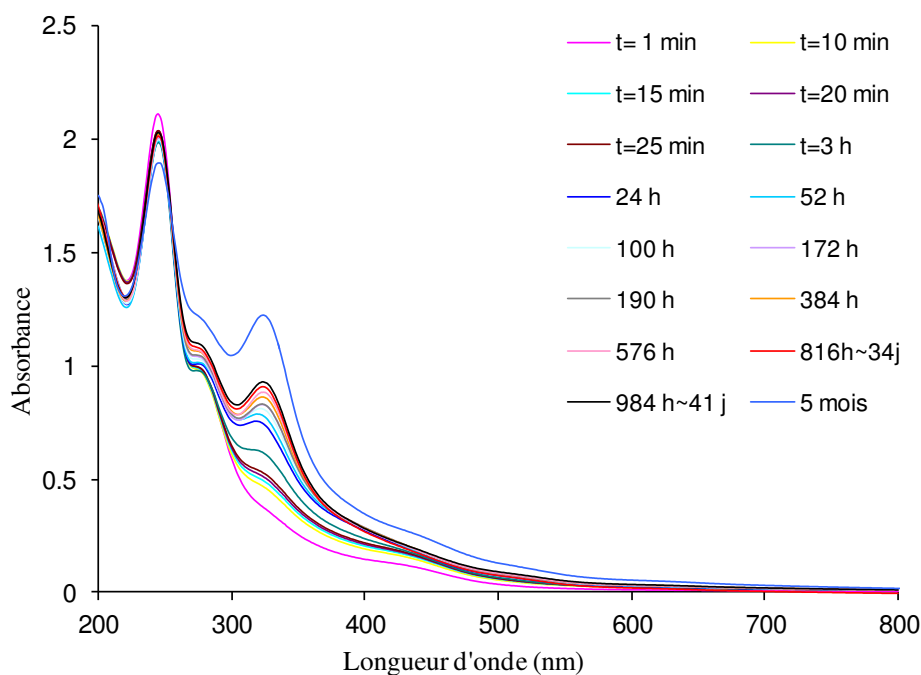


Figure III. 18. Suivi de l'évolution du Tc (VII) (4×10^{-3} M) en fonction du temps en milieu HTFMS 9 M par spectrophotométrie UV-visible, trajet optique = 1 cm.

En effet, plusieurs facteurs sont susceptibles de modifier la cinétique de réduction de Tc. Tout d'abord, la vitesse de la réaction dépend de la concentration des réactifs mis en jeu. Dans notre cas, il s'agit de la concentration des ions TcO_4^- et des produits réducteurs formés dans l'acide et qui vont être identifiés plus tard. La présence d'un catalyseur chimique peut également influencer la cinétique d'une réaction. En revanche, l'acide triflique est largement utilisé comme catalyseur et précurseur en chimie organique. Quelques exemples ont été évoqués dans la littérature montrant l'utilisation de l'acide triflique comme catalyseur de cycloisomérisation. [Coulombel-2005]

i. Détermination de la cinétique de disparition de TcO_4^-

Les courbes cinétiques de disparition de TcO_4^- ont été tracées en ayant recours à l'absorbance de la bande d'absorption à 244 nm. Connaissant le coefficient d'extinction molaire de cette bande ($\epsilon=6220 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$), on peut remonter aux concentrations de TcO_4^- restantes en solution.

La figure III.19 représente la disparition progressive de l'espèce pertechnétique en fonction du temps. Les résultats montrent de nouveau que la transformation de TcO_4^- est d'autant plus grande que la concentration en acide est élevée. Cependant, les vitesses de disparition de TcO_4^- se rapprochent dans l'acide à 5 M et 6 M d'une part, puis à 7 M et 8 M d'autre part. A 9 M HTFMS, la transformation de l'ion pertechnétate est instantanée.

D'après l'allure des courbes, la disparition de TcO_4^- suit deux cinétiques différentes : une cinétique plus ou moins rapide pendant les premières heures du mélange (partie 1 de la figure) puis une cinétique très lente (partie 2 de la figure). Par conséquent, la réduction de TcO_4^- peut avoir lieu selon deux réactions distinctes :

(1) Une première réaction où les produits de dégradation thermique de l'acide sont responsables de la réduction rapide d'une fraction de TcO_4^- . Cette réduction est d'autant plus importante que la concentration de l'acide est élevée. Ceci est concordant avec l'augmentation de la dégradation thermique de HTFMS du fait que l'exothermicité de la réaction entre l'acide et l'eau augmente en passant de 5 M à 9 M de HTFMS.

(2) Selon la partie 2 de la figure, on remarque que la disparition de l'ion pertechnétate suit la même cinétique indépendamment de la concentration de l'acide. Cette observation conduit à conclure qu'il s'agit de la même réaction de réduction de Tc. L'une des réactions probables en milieu HTFMS c'est l'hydrolyse de l'acide par attaque nucléophile des molécules d'eau sur l'atome de carbone. Cette réaction, relativement lente, génère des ions bisulfites HSO_3^- qui sont des réducteurs de Tc.

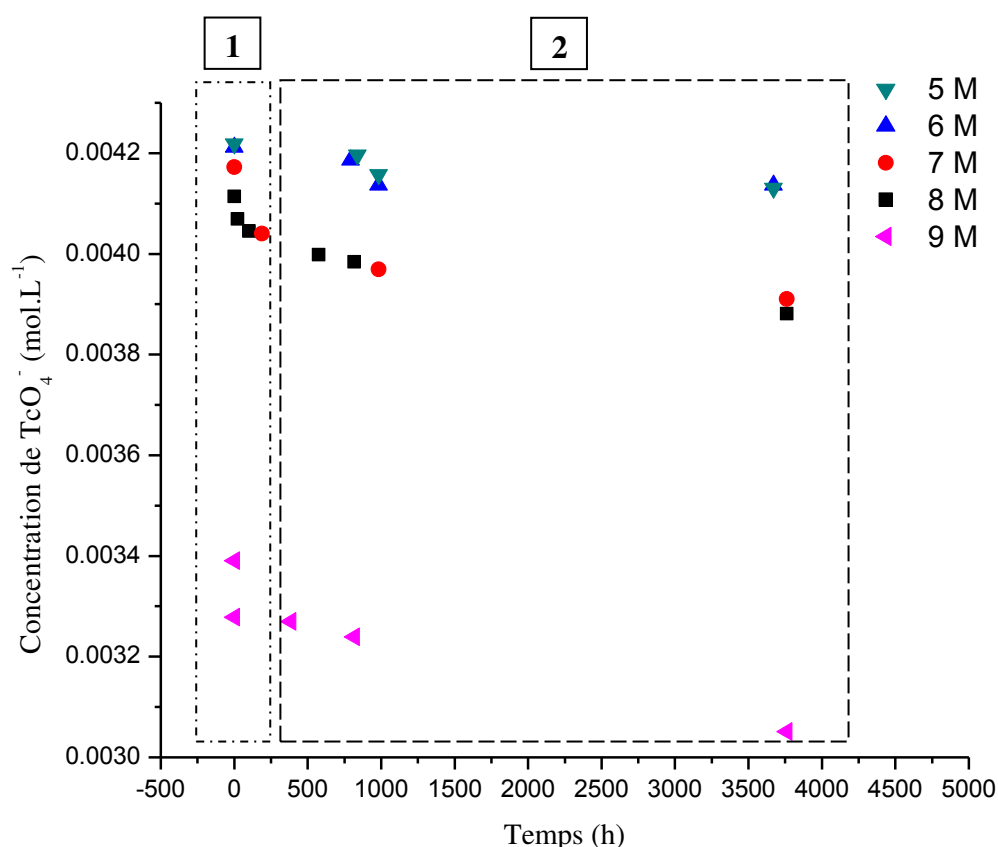


Figure III. 19. Cinétique de disparition de TcO_4^- ($4,2 \times 10^{-3} \text{ M}$) en fonction de la concentration HTFMS (5, 6, 7, 8 et 9M).

La vitesse volumique instantanée de disparition de TcO_4^- ($4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à $t = 0 \text{ s}$ est calculée pour chaque concentration en HTFMS à partir de la tangente de la courbe cinétique (Figure III.19). Le tableau ci-dessous illustre les valeurs obtenues en fonction de l'acidité.

Concentration de HTFMS (mol.L^{-1})	Vitesse volumique de disparition de TcO_4^- ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
5	$-3,59 \times 10^{-12}$
6	$-3,59 \times 10^{-12}$
7	$-7,71 \times 10^{-10}$
8	$-7,71 \times 10^{-10}$
9	$-1,02 \times 10^{-5}$

Tableau III. 5. Vitesse instantanée V_0 ($t=0 \text{ s}$) de disparition de TcO_4^- en fonction de la concentration de HTFMS.

La vitesse volumique de formation de Tc IV polymère est mesurée dans l'acide triflique à 9 M en partant de l'évolution de la bande à 310 nm en fonction du temps (Figure III.20). Etant donné que la solution contient un mélange d'espèces de Tc et non seulement la forme polymérique, nous avons fixé l'absorptivité molaire à $6275 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ tel qu'il a été rapporté dans l'expérience de réduction totale de TcO_4^- par voie électrochimique, menée par Vichot dans HTFMS (0,268 M). [Vichot-2001] La vitesse volumique est de $(9,33 \pm 0,72) \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$. L'écart entre la vitesse de disparition de TcO_4^- ($-1,02 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et celle de formation du Tc(IV) polymère justifie la présence d'un mélange d'espèces réduites de Tc en milieu HTFMS 9 M.

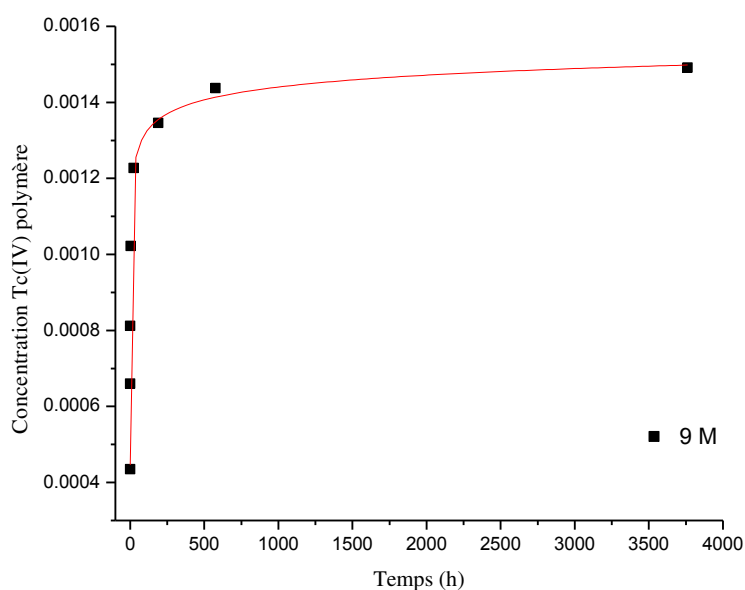


Figure III. 20. Cinétique de formation de l'espèce Tc polymère en fonction du temps dans l'acide triflique 9 M.

III.4. Comportement du TcO_4^- en milieu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ concentré (+98%, 11,15 M)

L'étude de la stabilité spectrophotométrique de TcO_4^- dans HTFMS concentré (11,15 M) montre que la structure pertechnétique n'est pas tout à fait stable. La solution se colore instantanément en jaune et une nouvelle bande UV-visible apparaît avec un maximum d'absorbance à 339 nm comme le montre la figure III.21. Les mêmes observations ont été enregistrées lors de l'étude du comportement de TcO_4^- en milieu H_2SO_4 concentré. La structure $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ a été identifiée par spectroscopie d'absorption X. [Poineau-2010] Par conséquent, on peut supposer qu'il s'agit de la même espèce vu les similarités des spectres UV-visibles. Le degré d'oxydation VII est donc stable dans l'acide triflique 11,15 M contrairement à nos constatations pour les plus faibles acidités, c'est-à-dire dans les mélanges HTFMS- $x\text{H}_2\text{O}$.

Similairement au milieu sulfurique, les expériences menées par Poineau et al., montrent que l'ion pertechnétate est protoné dans l'acide perchlorique concentré ($[\text{HClO}_4] \geq 8 \text{ M}$). Le spectre UV-visible obtenu correspond bien à l'espèce $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. [Poineau-2013']

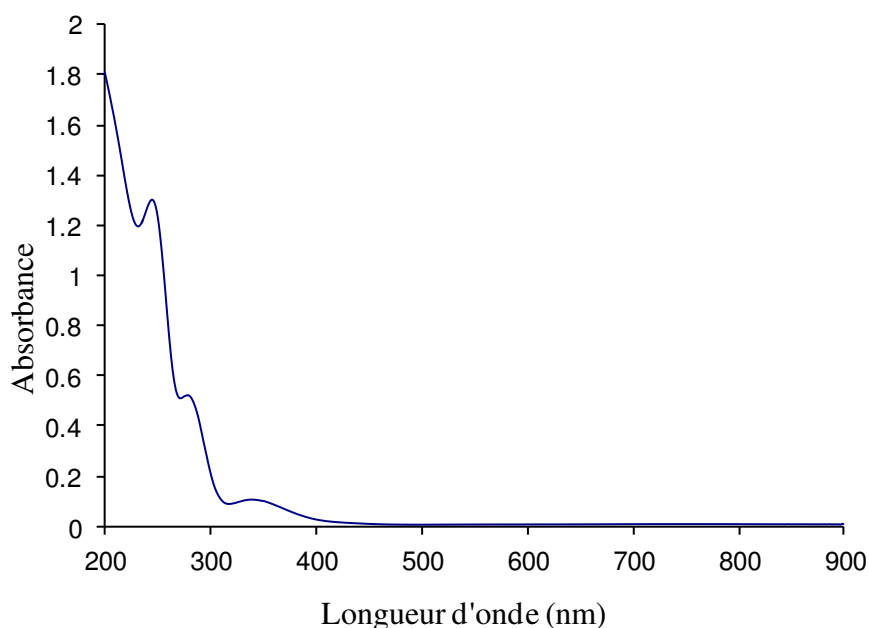


Figure III. 21. Spectre UV-visible issu du mélange $\text{TcO}_4^-(3,64 \times 10^{-4} \text{ M})$ avec HTFMS (11,15 M), trajet optique 1 cm.

Milieu	Longueurs d'onde (nm)	Coefficient d'extinction molaire ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Références
HTFMS (11,15 M)	246	3563	[Ce travail]
	281	1460	
	339	293	
H ₂ SO ₄ (> 9 M)	245	—	[Poineau-2010]
	270	—	
	335	230	
HClO ₄ (> 8 M)	246	—	[Poineau-2013']
	279	—	
	337	—	

Tableau III. 6. Données spectrophotométriques de TcO₃(OH)(H₂O)₂ dans des milieux fortement acides.

Les données spectrophotométriques de TcO₃(OH)(H₂O)₂ sont rassemblées dans le tableau III.6 en fonction de la nature du milieu. Les maxima d'absorbance sont similaires pour les trois acides étudiés malgré le shift en longueur d'onde qui est probablement lié à la nature de l'acide.

III.5. Discussion : quels sont les facteurs susceptibles d'expliquer la réduction du Tc en milieu HTFMS ?

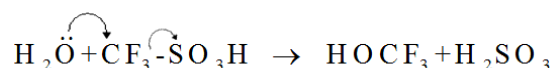
Dans le but d'expliquer le phénomène de réduction qui a eu lieu, nous avons pris en considération les approches suivantes :

- La première approche consiste à se focaliser sur le rôle des éléments issus de la décomposition thermique partielle de l'acide. En effet, la réaction entre HTFMS et l'eau est fortement exothermique. Les températures enregistrées lors de la préparation des différentes concentrations de HTFMS varient entre 160°C et 200°C dans la gamme 5M-9M. On remarque que l'effet exothermique augmente rapidement en fonction de la concentration préparée et qu'une quantité de gaz non négligeable est dégagée du mélange. En effet, les produits de décomposition thermique pourraient jouer le rôle de réducteurs chimiques du technétium. Selon les expériences menées par Fabes et al., l'acide HTFMS réduit à des vitesses significatives certaines espèces en solutions aqueuses et à des températures modérées. Par exemple, HTFMS réduit l'ion ferrique (Fe³⁺) en fer ferreux (Fe²⁺) à 200°C. [Fabes-1975]

- La deuxième approche repose sur l'effet des impuretés organiques présentes dans la solution acide commercialisée en dépit de sa grande pureté (99%). L'hypothèse de réduction du pertechnétate par les impuretés rémanentes dans l'acide peut être prédominante pour les faibles

concentrations en Tc ($< 10^{-4}$ M). En revanche, si la réduction est due à la présence des impuretés, cet effet serait encore plus marqué à forte concentration de HTFMS. Or nous venons de montrer que le Tc(VII) n'est pas réduit en milieu HTFMS 11,15 M. En conséquence, cette hypothèse est à rejeter.

- La troisième approche repose sur la réaction d'hydrolyse de l'acide par attaque nucléophile des molécules d'eau sur l'atome de carbone. Cette réaction génère des espèces réductrices de Tc type HSO_3^- selon la réaction suivante :



III.6. Comportement de Mn en milieu HTFMS en tant que l'analogue de Tc

Dans le but de confirmer d'avantage la réduction du pertechnétate en milieu HTFMS, nous avons reproduit les mêmes expériences de stabilité spectrophotométrique en fonction du temps mais cette fois-ci avec l'ion permanganate. En effet, l'ion permanganate (MnO_4^-) est considéré comme un analogue de TcO_4^- mais avec un pouvoir d'oxydation plus élevé. Ceci exige que MnO_4^- soit réduit en milieu HTFMS et que la vitesse de réduction soit plus élevée que celle de TcO_4^- .

La première série d'expériences consiste à effectuer une simple étude qualitative de la mise en solution de KMnO_4 dans HTFMS. L'étude spectrophotométrique et la cinétique d'évolution de MnO_4^- seront par la suite exploitées.

III.6.1. Première expérience : Comportement de KMnO_4 solide en milieu HTFMS (5, 6, 7, 8, 9 et 11 M)

La mise en solution de KMnO_4 dans l'acide triflique (5, 6, 7, 8, 9 et 11,15 M) montre que la solution violette caractéristique de $\text{Mn}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$ n'est pas stable. On constate que le comportement de KMnO_4 en milieu HTFMS dépend de la concentration de l'acide.

Entre 5 M et 8 M de HTFMS, $\text{Mn}(\text{VII})$ est réduit et un précipité de couleur marron se forme quelques heures après le mélange. Le dépôt formé en milieu triflique 5 M a été analysé par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM). L'observation MET du précipité obtenu est présenté en mode image dans la figure III.22.

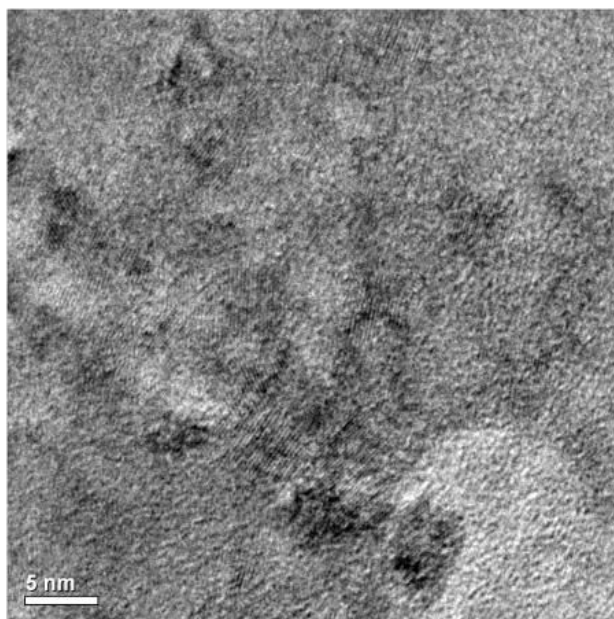
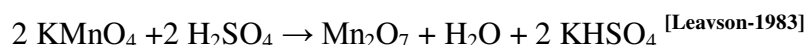


Figure III. 22. Observation MET en mode image du précipité de Mn obtenu en milieu HTFMS 5 M, échelle 5 nm.

Le profil d'intensité correspond à une structure orthorhombique de $\beta\text{-Mn}_3^{(\text{II,III})}\text{O}_4$. Il s'agit bien d'une structure polymère de Mn réduit aux degrés II et III.

A 9 M, le comportement de MnO_4^- est différent. La solution se colore immédiatement en rouge, la dilution de cette espèce dans l'eau contribue à sa réoxydation en MnO_4^- . Le produit obtenu est ainsi une forme intermédiaire de Mn(VI). Après quelques jours du mélange, un équilibre s'établit entre deux phases : une phase liquide de couleur jaune verdâtre et une phase solide sous forme d'un précipité blanc. Malheureusement, il n'était impossible d'identifier la structure du dépôt par MET à cause de sa viscosité assez élevée.

Dans l'acide triflique concentré (11,15 M), un liquide vert huileux très visqueux se forme. D'après Leavson et al., cette solution correspond à l'heptoxyde de dimanganèse Mn_2O_7 . [Leavson-1983] La même espèce peut être synthétisée par l'action de l'acide sulfurique concentré (18 M) sur le permanganate de potassium selon la réaction:



On peut ainsi proposer la réaction suivante de formation de Mn_2O_7 en milieu HTFMS :



On en déduit que KMnO_4 se comporte de la même manière dans les acides triflique et sulfurique concentrés.







HTFMS (5 M)	HTFMS (6 M)	HTFMS (7 M)	HTFMS (8 M)	HTFMS (9 M)	HTFMS (11,15 M)
Concentration de $\text{MnO}_4^- = 5,9 \times 10^{-2} \text{ M}$					
					
Précipité de couleur marron foncé				Deux phases : Ph.Liq (verdâtre) Ph.sd (dépôt blanc)	Mélange vert huileux très visqueux

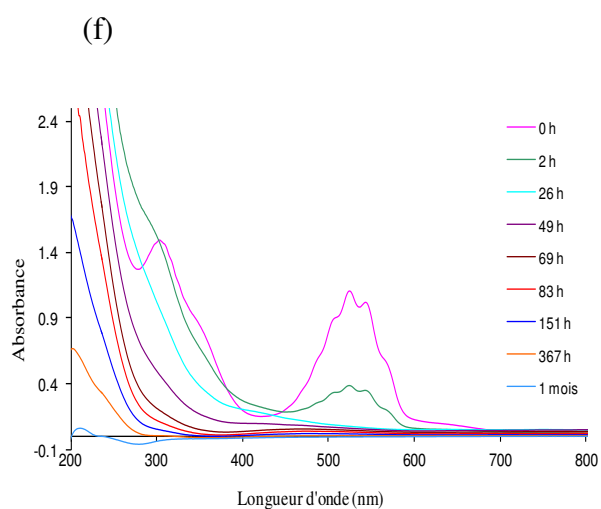
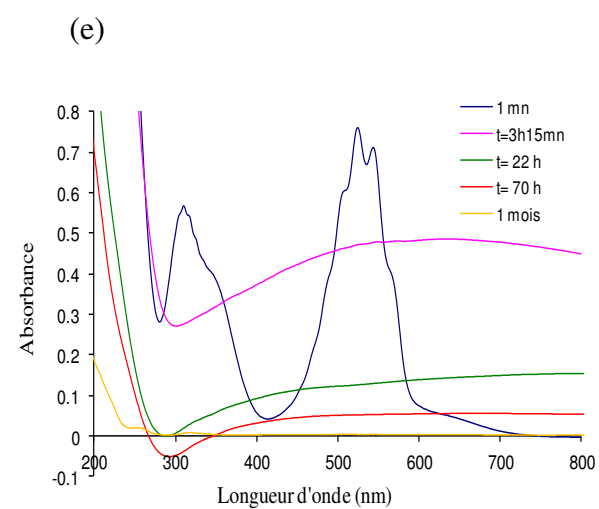
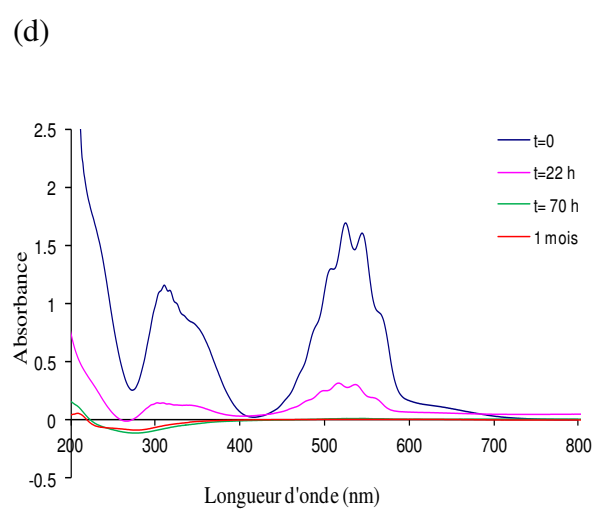
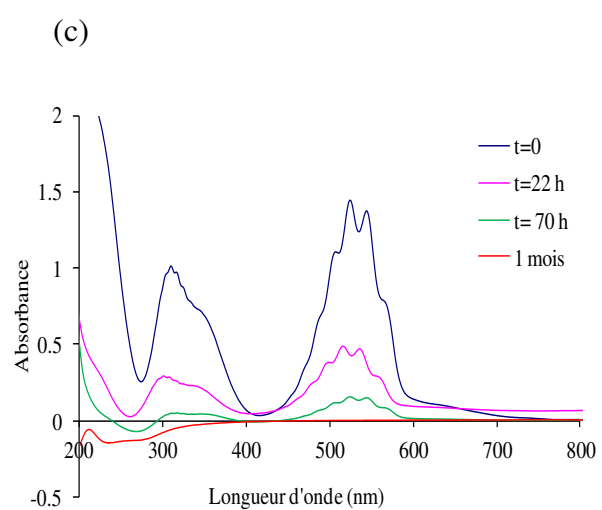
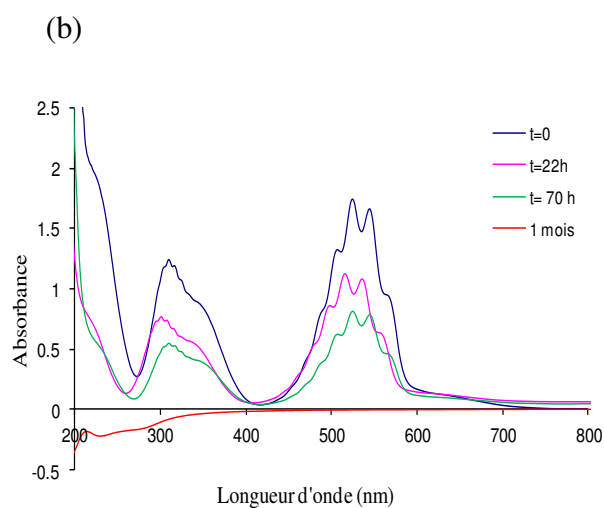
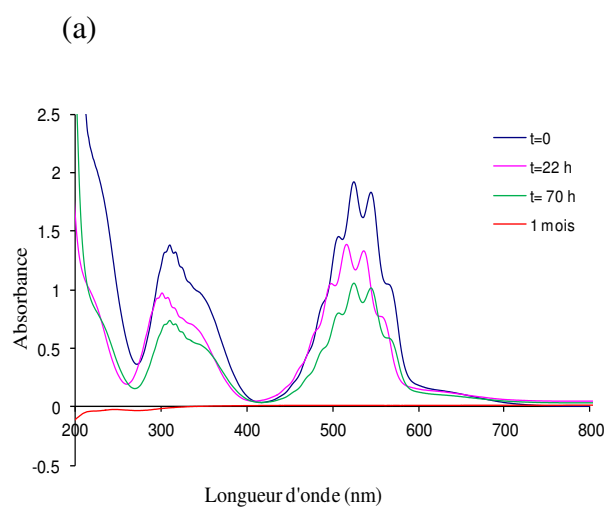
Tableau III. 7. Récapitulatif des résultats de mise en solution de KMnO_4 dans l'acide triflique (5, 6, 7, 8, 9 et 11,15 M).

II.6.2. Deuxième expérience : comportement de MnO_4^- (10^{-3} M) en milieu HTFMS (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 M)

Dans cette partie, nous allons suivre l'évolution de MnO_4^- (10^{-3} M) dans le temps en fonction de la concentration en HTFMS.

Les spectres rassemblés dans la figure III.23 représentent l'évolution du permanganate dans le temps en fonction de la concentration de HTFMS suivie par spectroscopie UV-visible. Dès les faibles concentrations de HTFMS ($< 4 \text{ M}$), la diminution des absorbances des bandes caractéristiques de MnO_4^- au temps $t=0$ du mélange montrent que la réduction de Mn(VII) ait déjà eu lieu contrairement à TcO_4^- qui est stable dans cette gamme d'acidité. On remarque également que la cinétique de disparition de MnO_4^- est d'autant plus importante que la concentration en HTFMS est élevée. En dessous de la limite de solubilité, l'ion permanganate a tendance à se réduire en Mn^{2+} en milieu acide. La solution devient incolore et le spectre d'absorption ne présente aucune bande en UV-visible.

Les résultats spectrophotométriques montrent que la vitesse de réduction de $\text{Mn}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$ est plus rapide que celle de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$ mesurée dans les mêmes conditions d'acidité. Toutes ces constatations prouvent davantage la réduction de Tc(VII) dans l'acide triflique.



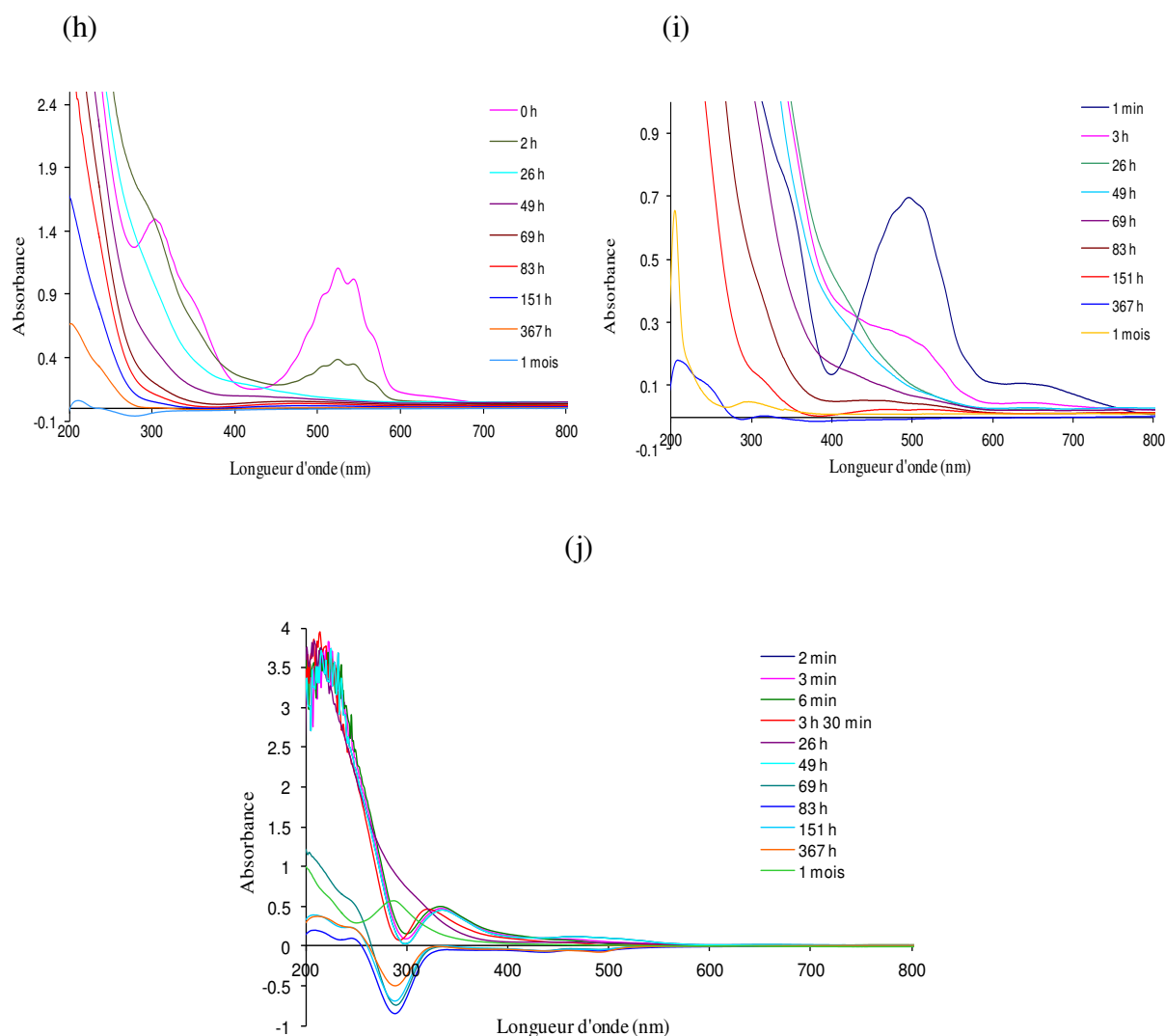


Figure III. 23. Spectres UV-visibles de MnO_4^- (10^{-3} M) en milieu HTFMS (1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f), 7 (g), 8 (h) et 9 M (i)) en fonction du temps, trajet optique = 1 cm.

Parmi les approches que nous avons énumérées, les produits de dégradation thermique de l'acide pourraient être le premier facteur engendrant la réduction de Tc(VII) en milieu HTFMS. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons étudié l'effet de la température sur le comportement de TcO_4^- dans l'acide triflique. Nous avons ainsi procédé au chauffage à reflux de solutions de TcO_4^- préparées à différentes concentrations en HTFMS. La température à la quelle on opère est comprise entre 180°C et 200°C , soit une température qui se rapproche de celle des mélanges exothermiques HTFMS- $x\text{H}_2\text{O}$.

III.6.3. Détermination des degrés d'oxydation du Mn réduit en milieu HTFMS par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

La spectroscopie par RPE concerne principalement les espèces paramagnétiques. Seuls les systèmes constitués d'un ou de plusieurs électrons non appariés présentent cette propriété. Dans le cas du manganèse, les degrés d'oxydation qui ont un signal RPE sont les suivants :

Mn(+II) 5/2

Mn(+III) 2 : le Mn (+III) ne satisfait pas les règles de sélections applicables usuellement $\Delta m_S=1$ et n'est donc pas visible dans une cavité conventionnelle dite perpendiculaire. Il peut néanmoins être observé dans une cavité dite parallèle sous certaines conditions de spin.

Mn(+IV) 3/2

Mn(+V) 1

Mn(+IV) 1/2

La figure III.24 représente le spectre RPE en solutions gelées du système Mn-HTFMS enregistré à la température de 150 K.

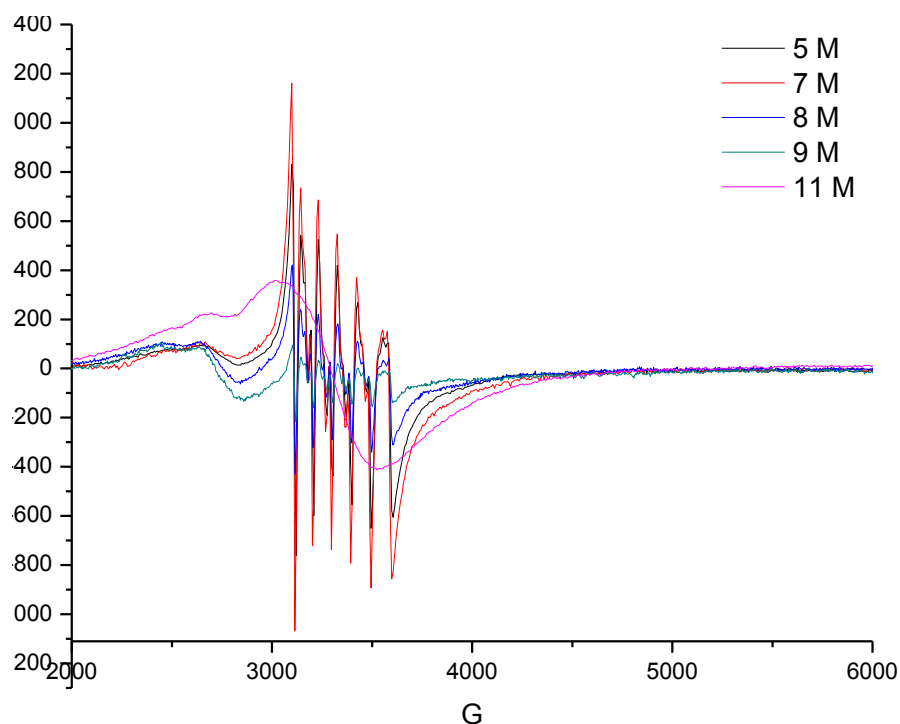


Figure III. 24. Spectres RPE en solutions gelées des systèmes Mn-HTFMS à 150 K en fonction de la concentration de HTFMS (5, 7, 8, 9 et 11 M).

Le spectre du système Mn-HTFMS présente les six raies hyperfines caractéristiques du Mn(II) mononucléaire dans une géométrie octaédrique. La valeur moyenne du tenseur $g=2,009$, soit une

valeur du couplage hyperfin $A(\text{moyen}) = 9,5 \text{ mT}$ ce qui correspond à l'ion Mn^{2+} de spin électronique $S=5/2$.

Ces résultats confirment bien la réduction de permanganate en milieu HTFMS. En revanche, seul le signal de Mn(II) a été aperçu. En effet, la détection des espèces de Mn(III) et Mn(IV) nécessite des conditions de mesure bien particulières. Pour le degré d'oxydation + III (d^4), la valeur du spin est toujours entière ($S=2$ (Haut Spin) ou $S=1$ (Bas Spin)). Dans ce cas, la spectroscopie RPE ne peut être utilisée qu'en mode parallèle ou à très haut champ avec un cryo-aimant. Quant au degré +IV (d^3 , $S=3/2$), le signal RPE n'apparaît qu'à de très basses températures (5 K) où il présente un fort éclatement en champ nul.

III.7. Etude du comportement de TcO_4^- en milieu triflique sous chauffage à reflux

L'effet de la température sur la réduction de TcO_4^- a été suivi par spectrophotométrie UV-visible. La figure III.25 montre que TcO_4^- est instable en milieu HTFMS (4 M) dès les premières heures du chauffage. La disparition rapide de la structure pertechnétique s'accompagne d'une formation de deux bandes d'absorption à 320 nm et 496 nm qui sont associées à l'espèce Tc(IV) polymère.

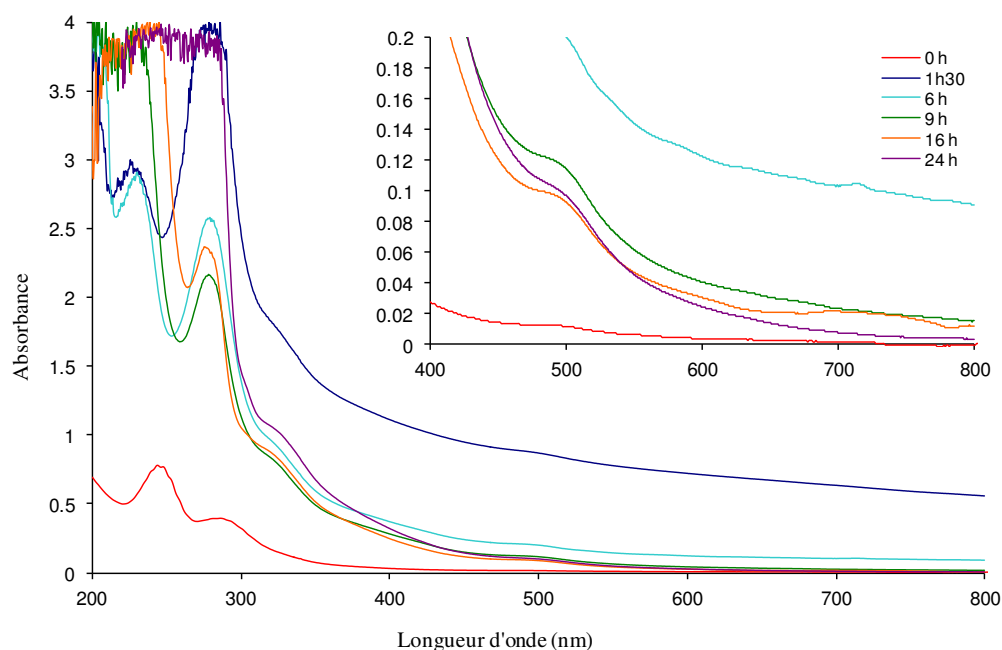
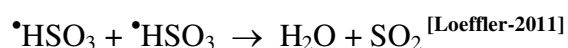


Figure III. 25. Spectres UV-visibles de TcO_4^- ($1,45 \times 10^{-4} \text{ M}$) réduit par chauffage à reflux à la température 200°C en milieu HTFMS 4 M, trajet optique = 1 cm.

On peut ainsi conclure que la température augmente la vitesse de réduction du pertechnétate. Conceptuellement, on peut dire que lorsque la température augmente, la probabilité de collisions moléculaires croît ce qui fait augmenter la vitesse de la réaction. En revanche, l'accélération du

processus de réduction de Tc(VII) dans ce cas est principalement due à l'augmentation en concentration des produits de décomposition thermique de l'acide.

Dans la région 200 nm – 300 nm, on distingue deux bandes d'absorption ayant des maxima à 230 nm et 279 nm. L'augmentation progressive des absorbances de ces bandes en fonction du temps de chauffage jusqu'à saturation suggère que ces dernières correspondent aux produits de décomposition thermique de HTFMS. Afin d'établir les attributions des pics, nous avons procédé à une comparaison des énergies de liaison de CF₃SO₃H. Les valeurs rapportées dans la littérature montrent que l'enthalpie de dissociation de la liaison C-S est beaucoup plus faible que celle de la liaison C-F (Tableau III.8). En conséquence, la première rupture homolytique susceptible de se produire est celle de la liaison covalente C-S, menant à la formation des radicaux $\bullet\text{CF}_3$ et $\bullet\text{SO}_3\text{H}$. Par analogie avec le mécanisme de radiolyse de H₂SO₄ rapporté par Loeffler et al., SO₂ peut être produit par dismutation radicalaire de $\bullet\text{SO}_3\text{H}$ selon la réaction suivante :



Le spectre UV-visible de SO₂ enregistré dans H₂SO₄ vient aussi à l'appui de cette interprétation. Il présente un maximum d'absorption vers 280 nm ce qui corrèle bien avec la bande formée à 279 nm sous chauffage à reflux de HTFMS. [Rowland-2002]

Liaison	Energie de dissociation(kJ/mol)	Références
CF ₃ SO ₃ H → $\bullet\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H} + \bullet\text{F}$	120,7	[Cormier-2008]
	123,6	[Tkumaru-2009]
CF ₃ SO ₃ H → $\bullet\text{CF}_3 + \bullet\text{SO}_3\text{H}$	56,4	[Cormier-2008]
	62,4	[Tkumaru-2009]

Tableau III. 8. Energies de dissociation des liaisons C-F et C-S de la molécule CF₃SO₃H.

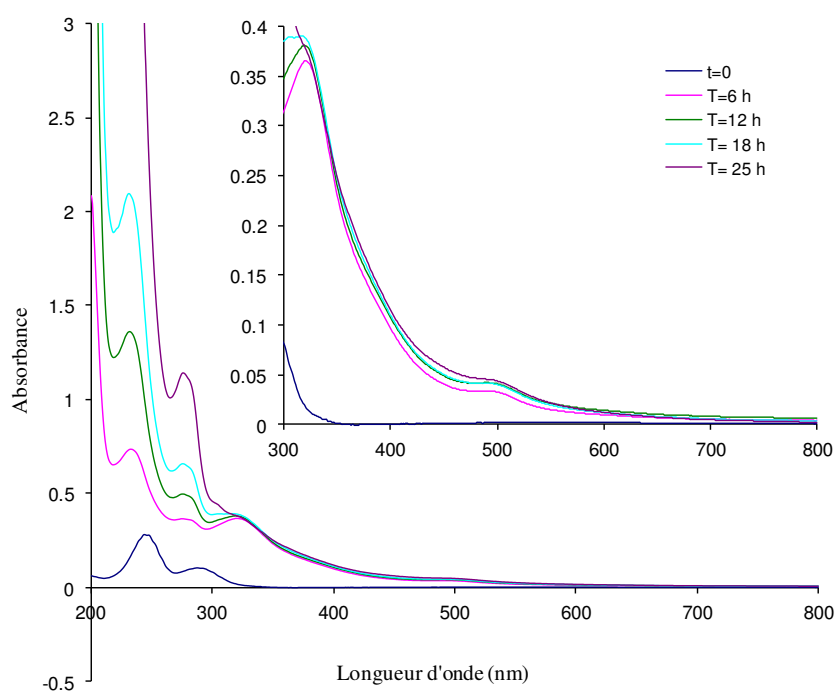
La bande à 233 nm peut correspondre à l'absorption des radicaux CF₃ \bullet . Ayant un potentiel redox de -1,80 V, ces radicaux sont des réducteurs très puissants.

La figure III.26 illustre les résultats spectrophotométriques résultant du chauffage de TcO₄⁻ en milieu trifluorométhanesulfonique 7 M (a) et 8 M (b). Les spectres obtenus prouvent que la réduction de TcO₄⁻ par chauffage à reflux se produit de la même manière indépendamment de la concentration de TcO₄⁻ et de l'acidité du milieu pour la gamme 4 M- 8 M en HTFMS.

Il est important de noter que l'espèce intermédiaire Tc (V) ayant une bande caractéristique à 426 nm et mise en évidence à température ambiante n'a pu être observée par spectrophotométrie UV-

visible au cours de ces expériences. On présume que les vitesses de formation et de disparition de cette espèce intermédiaire est très rapide à haute température.

(a)



(b)

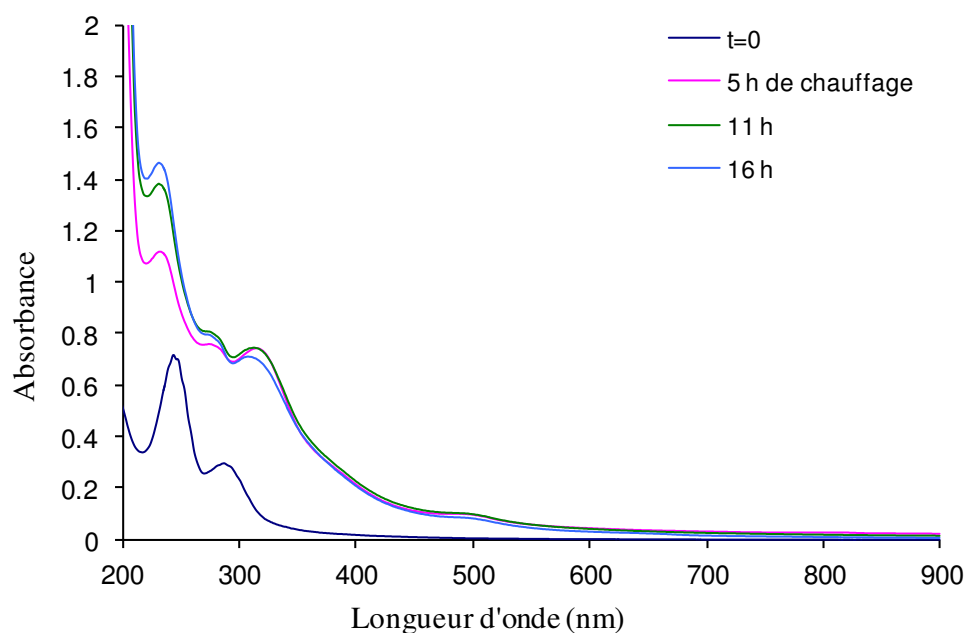


Figure III. 26. Spectres UV-visibles de TcO_4^- réduit par chauffage à reflux à la température 200°C en milieu HTFMS (a) 7 M ($4,47 \times 10^{-5}$ M) et (b) 8 M ($[\text{TcO}_4^-]=1,15 \times 10^{-4}$ M), trajet optique = 1 cm.

A partir de ces figures, une estimation du coefficient d'extinction molaire de la bande à 496 ± 5 nm a été effectuée en fonction de la concentration de HTFMS comme il est mentionné dans le tableau III.9 ci-dessous. Les calculs réalisés sont un peu plus élevés que les valeurs issus de la réduction à température ambiante. Ceci présume que la transformation en Tc(IV) polymère n'était pas totale à température ambiante.

Concentration de HTFMS (mol.L ⁻¹)	λ (nm)	ε (cm ⁻¹ .M ⁻¹)
4	496	703 \pm 124
7	496	738 \pm 161
8	496	739 \pm 130

Tableau III. 9. Absorptivités des espèces polymères à 496 nm.

III.8. Conclusion

Le comportement du technétium (VII) en milieu CF₃SO₃H en absence d'irradiation externe a été étudié. Les résultats spectrophotométriques montrent que TcO₄⁻ n'est pas stable quand la concentration de l'acide dépasse 4 M. Dans la gamme de concentration [5 M- 9 M], cette instabilité est révélée par l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine spectral 500 \pm 10 nm et qui correspond à la formation d'une espèce polymère de forme Tc_nO_y^{(4n-2y)+}. Cette espèce est stabilisée en milieu HTFMS 5 et 6 M. En revanche, l'apparition d'une nouvelle bande à 426 \pm 10 nm pour les concentrations les plus élevées en HTFMS suggère la formation d'une deuxième espèce qu'on essayera de l'identifier par la suite.

Ces expériences ont été suivies par une étude cinétique de la réduction de TcO₄⁻ et de la formation de ces nouvelles espèces en fonction de la concentration de HTFMS. Les résultats prouvent que la vitesse de la réduction de Tc est d'autant plus élevée que la concentration en HTFMS est importante. Cependant, nous venons de remarquer que le technétium réduit dans HTFMS 9 M subit une réoxydation partielle. La comparaison des coefficients d'extinction molaire des deux espèces réduites de Tc en fonction de la concentration de l'acide montre que la dismutation de la deuxième espèce en Tc(IV) et Tc(VII) est possible dans ces conditions. On peut ainsi supposer, comme première approche, la présence du technétium réduit au degré d'oxydation V ou VI en solution.

En milieu HTFMS 11,15 M (+98 %), Tc (VII) reste stable. En revanche, la structure pertechnétique, elle, n'est pas stable. La protonation de TcO_4^- conduit à la formation de l'espèce $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. Ceci confirme l'effet des produits de dégradation thermique sur la réduction de Tc(VII) en présence d'eau ($\text{HTFMS} \leq 9 \text{ M}$).

Afin de confirmer la réduction de Tc(VII) en milieu HTFMS, nous avons procédé à l'étude du comportement de son analogue Mn(VII) dans cet acide. Les résultats spectrophotométriques montrent que Mn(VII) est réduit dans HTFMS ce qui prouve d'avantage la réduction de Tc(VII). La réduction rapide de MnO_4^- est cohérente avec le pouvoir fortement oxydant de ces ions par rapport à TcO_4^- .

La réduction thermique de TcO_4^- a été également investiguée. Les spectres UV-visibles issus de ces expériences sont concordants avec les résultats de réduction de Tc(VII) à température ambiante. Ces constatations justifient l'effet réducteur des produits de dégradation thermique de HTFMS.

Chapitre IV

Comportement physico-chimique du technétium sous irradiation alpha en milieu acide

Chapitre IV. Comportement physico-chimique du technétium sous irradiation alpha en milieu acide

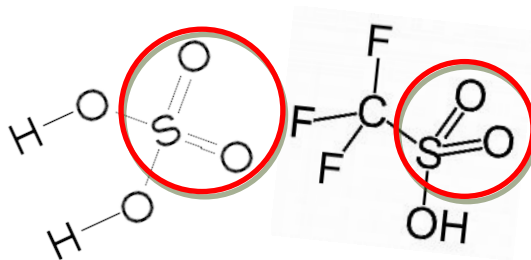
Introduction

La radiolyse, et plus généralement la chimie sous rayonnement étudie les modifications chimiques induites par un fort dépôt d'énergie des rayonnements ionisants sur un matériau tel que l'eau. L'étude du comportement du technétium sous irradiation a porté sur plusieurs thématiques et plus particulièrement sur les problématiques liées au cycle du combustible nucléaire. Dans les milieux alcalins, l'étude du comportement du technétium sous irradiation est essentiellement liée au stockage des déchets en couche géologique profonde. Des expériences de radiolyse du Tc ont été menées dans le but de simuler la migration de ce radioélément dans les sous-sols terrestres et d'étudier son impact sur la corrosion des colis de confinement des déchets. [Pikaev-1996]

En milieu acide, l'étude de la chimie du technétium sous rayonnement rentre dans le cadre du retraitement du combustible usé où les milieux acides sont utilisés dans les procédés de séparation des radioéléments. Ces études permettront d'appréhender l'effet des rayonnements ionisants sur les rendements d'extraction du Tc. Dans ce cadre, des études sont actuellement menées sur le comportement de TcO_4^- dans l'acide nitrique, utilisé dans le procédé PUREX, sous irradiation alpha (CEA Marcoule).

Toutefois, la spéciation du technétium sous irradiation reste très peu étudiée, mais encore beaucoup moins en milieu acide et sous irradiation alpha. De cette optique, nous avons procédé à une étude fondamentale du comportement de Tc(VII) en milieu fortement acide.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude des effets des radiations α sur Tc(VII) dans deux milieux acides : l'acide trifluorométhanesulfonique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) qui est un superacide organique et l'acide sulfurique (H_2SO_4) inorganique. En effet, bien qu'à première vue les deux acides paraissent différents, certaines similitudes ont été relevées entre les deux milieux. Dans le chapitre précédent, nous venons de voir qu'en milieu HTFMS concentré (11,15 M), le spectre UV-visible est similaire à celui observé en milieu H_2SO_4 concentré et qui a été assigné à l'espèce protonée $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. En outre, les deux acides sont considérés comme des milieux apparentés du fait qu'ils peuvent être produits à partir du réactif SO_2 et qu'ils possèdent tous les deux un groupement sulfonyle.



Ce chapitre sera donc réparti en deux sections : la première section est consacrée à l'étude du comportement de Tc(VII) en milieu triflique à différentes concentrations de l'acide allant de 4 M jusqu'à 11,15 M. Dans la deuxième section, nous mettrons en œuvre les expériences de radiolyse de TcO_4^- en milieu H_2SO_4 de 1M à 18 M. Nous procéderons à la fin à une comparaison des résultats obtenus dans les deux milieux.

IV.1. Etude de la stabilité de Tc(VII) en milieu HTFMS sous irradiation α

IV.1.1. Etude qualitative de l'effet de la radiolyse α sur Tc(VII) dans l'acide triflique

Une série de solutions de TcO_4^- aux concentrations 4×10^{-3} M et 10^{-2} M a été préparée en milieu triflique (de 4 M à 11,15 M).

Initialement, les mélanges sont incolores entre 5 M et 8 M de HTFMS ce qui est relatif à la structure pertechnétique. A 9 M, la solution devient faiblement jaunâtre révélant l'instabilité de TcO_4^- . Dans l'acide concentré (11,15 M), la formation de l'espèce $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ s'accompagne d'une coloration du mélange en jaune intense. Les premiers échantillons ont été irradiés à une dose fixe de l'ordre de $11,02 \pm 1,11$ kGy afin d'étudier qualitativement la stabilité de Tc(VII) dans l'acide triflique sous irradiation α .

Les résultats montrent que Tc(VII) n'est pas stable en milieu HTFMS sous irradiation. La coloration de chaque système devient brune sous l'effet de la radiolyse α pour les acidités de 4 M jusqu'à 9 M. Par contre, une espèce de couleur verte est obtenue dans HTFMS à 11,15 M (Figure IV.1).

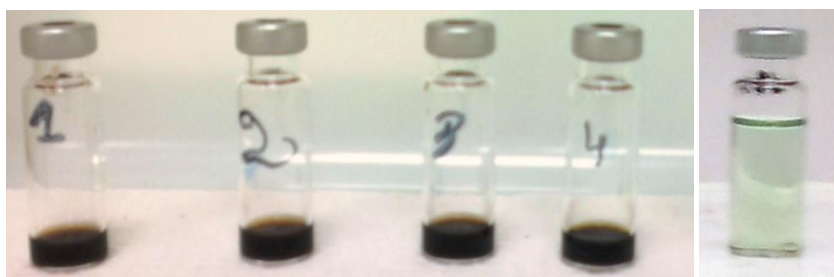


Figure IV. 1. Solutions de Tc réduit sous irradiation alpha dans l'acide triflique : solutions brunes pour 4M-9M et verte à 11,15 M de HTFMS.

Les spectres UV-visibles des solutions irradiées ont été enregistrés (Figure IV.2). A la concentration 4×10^{-3} M en ion pertechnétate, les résultats sont similaires à ceux obtenus en absence d'irradiation et par réduction thermique (Chapitre III). Les trois spectres d'absorption enregistrés en milieu HTFMS 4 M, 6 M et 9 M présentent trois maxima respectivement à 251 nm, 318 nm et 496 nm mais avec des absorptivités différentes qui augmentent en fonction l'acidité. A 9 M de HTFMS, on distingue une augmentation de l'absorbance entre 400 nm et 500 nm. Par analogie avec le spectre observé en absence d'irradiation, il s'agit probablement de l'espèce intermédiaire de Tc(V) caractérisée par la bande d'absorption à 426 nm. On présume ainsi qu'à la dose $44,06 \pm 4,41$ kGy, la réduction de TcO_4^- (16×10^{-6} mol) en Tc(IV) polymère n'est pas totale et qu'une quantité de Tc(V) est encore présente dans la solution.

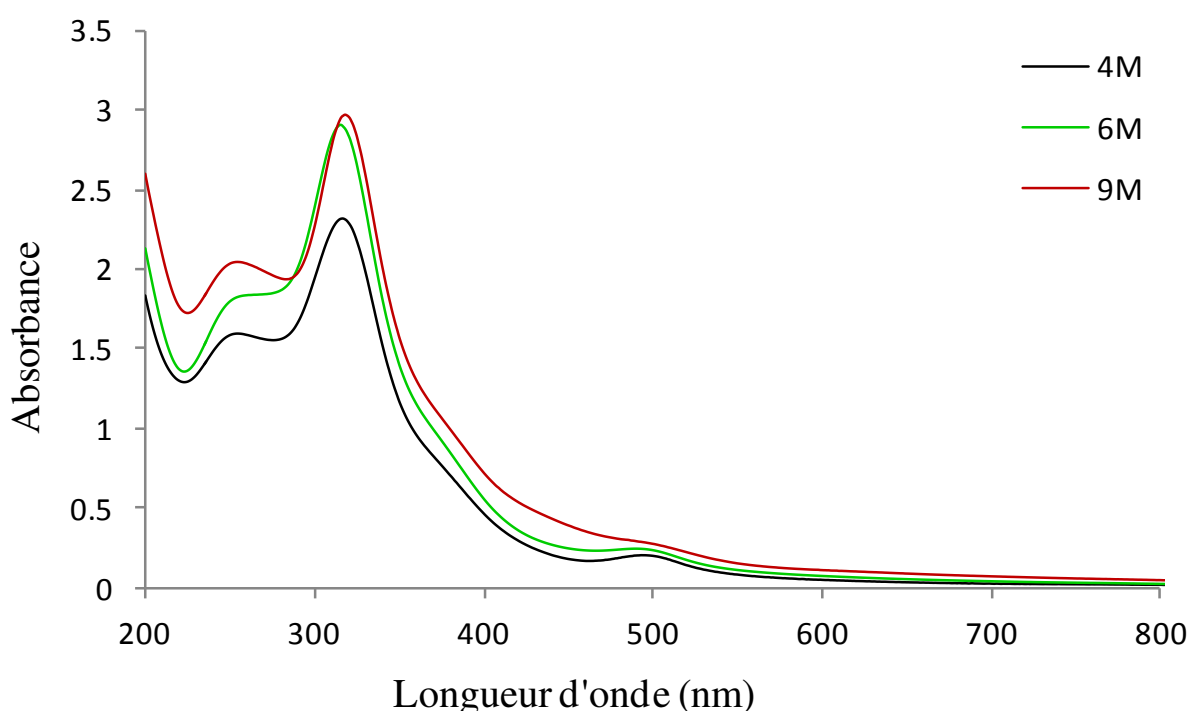


Figure IV. 2. Spectres d'absorption UV-visible des solutions de Tc(VII) (4×10^{-3} M ; 16×10^{-6} mol) irradiées en α à la dose $44,06 \pm 4,41$ kGy dans HTFMS (4, 6 et 9 M) (trajet optique=1 mm).

Les valeurs des absorptivités de chaque espèce sont rapportées dans le tableau IV.1. On remarque que les valeurs des coefficients d'extinction molaire sont un peu plus élevées que celles mesurées en absence d'irradiation, ce qui confirme la présence d'une fraction de Tc(VII) dans les solutions non irradiées. Compte tenue des incertitudes de mesure, ces valeurs restent légèrement plus faibles que celles des espèces réduites thermiquement. On peut donc supposer qu'à cette dose la formation de Tc(IV) polymère n'est pas totale.

Concentration de HTFMS (mol.L ⁻¹)	$\lambda = 251 \pm 5$ nm	$\lambda = 318 \pm 10$ nm	$\lambda = 496 \pm 5$ nm
	ε (M ⁻¹ .cm ⁻¹)		
4	3993	5802	619
6	4562	7200	610
9	5082	7403	698

Tableau IV. 1. Coefficients d'extinction molaire des espèces technétiées irradiées en milieu HTFMS par les particules α .

Les mêmes expériences d'irradiation ont été reproduites à une concentration plus élevée en Tc (VII) (10^{-2} M) et à la dose 110,2 kGy (Débit de dose = 11,02 kGy.min⁻¹). Les spectres UV-visibles présentés dans la figure IV.3 montrent une augmentation notable du front d'absorption dans la zone 500-800 nm. Ces larges fronts d'absorption peuvent être issus des transitions interatomiques. Les épaulements observés vers 500 nm et 600 nm correspondent à une superposition de deux bandes larges dans cette zone de longueurs d'onde. En effet, un front d'absorption large ayant un maximum vers 600 nm peut résulter de la transition électronique entre les orbitales moléculaires de type π dans une structure linéaire de Type Tc-O-Tc. Le tableau IV.2 donne les longueurs d'ondes attribuées à quelques structures polymériques de Tc de type Tc-O-Tc. Cette observation est concordante avec l'augmentation de la concentration en HTFMS. Plus l'acidité du milieu augmente et plus le taux de polymérisation diminue. En conséquence, on constate que l'irradiation α d'une solution de Tc(VII) (4×10^{-5} M) dans l'acide triflique 9 M à la dose $110,2 \pm 11,1$ kGy conduit à la formation d'un mélange d'espèces polymères ayant des structures linéaires [Tc-O-Tc] et coudées [Tc(μ -O)₂Tc] et d'une espèce monomère de Tc(V).

Composé	λ (nm)	Références
Tc ₂ OCl ₁₀ ⁴⁻	607	[Poineau-2004]
(HEDTA)TcOTc(HEDTA)	622	[Linder-1986]

Tableau IV. 2. Données spectrophotométriques de quelques espèces polymères de Tc contenant une liaison linéaire de type Tc-O-Tc.

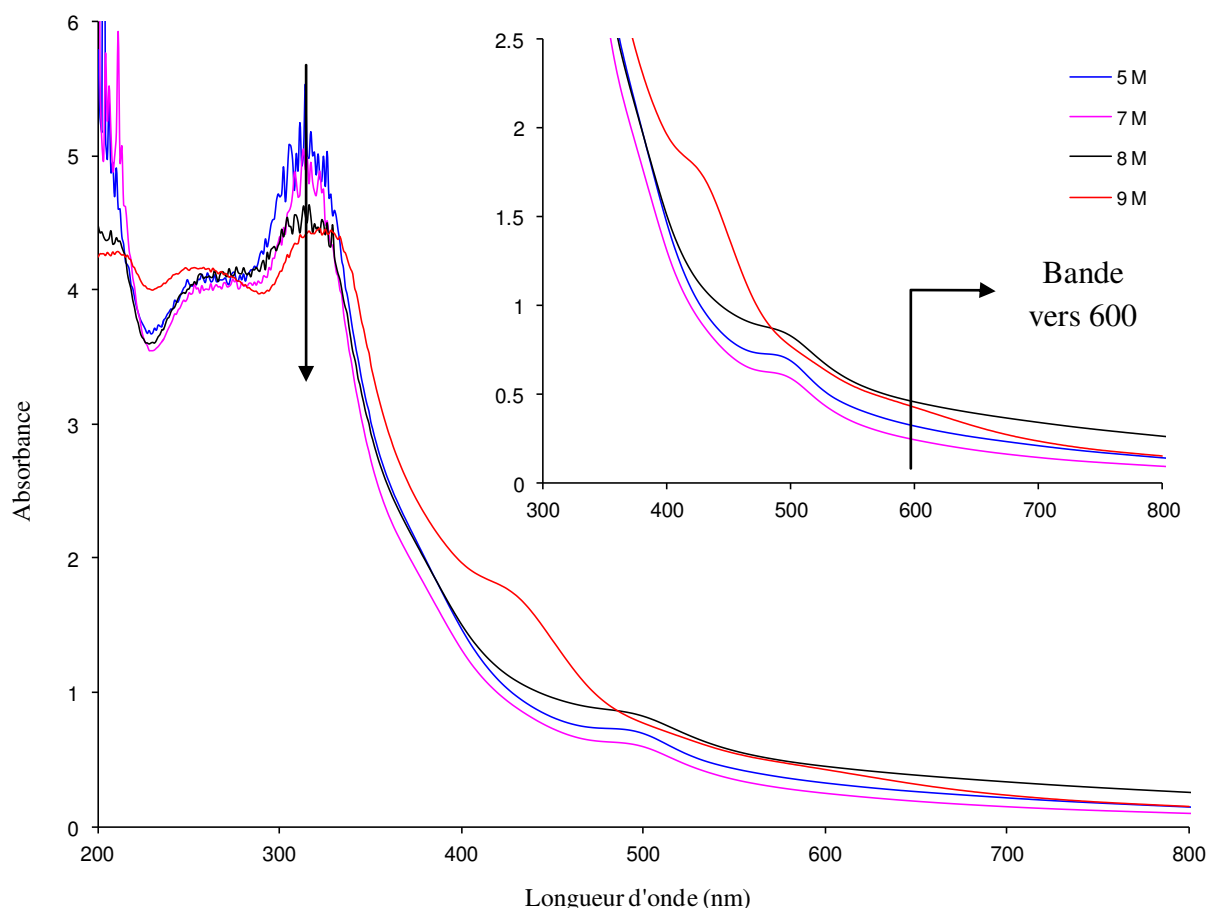


Figure IV. 3. Spectres d'absorption UV-visibles des solutions de Tc(VII) (10^{-2} M ; 4×10^{-5} mol) irradiées en α à la dose $110,2 \pm 11,1$ kGy dans HTFMS (5, 7, 8 et 9 M), trajet optique=1 mm.

Dans l'acide triflique concentré (11,15 M), les résultats spectrophotométriques montrent que Tc(VII) ne suit pas le même mécanisme de réduction qu'en milieu HTFMS moins concentré. Tout d'abord, nous devons signaler que la structure initiale de Tc(VII) n'est pas la même. Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence la protonation de TcO_4^- contribuant ainsi à la formation de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. Cette espèce, de couleur jaune, présente une bande caractéristique à 339 nm ($\epsilon = 294 \pm 30 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). L'instabilité de cette espèce sous irradiation α est constatée par la disparition de la bande à 339 nm et le changement de couleur de la solution (verte). L'espèce formée comporte principalement deux maxima à 400 ± 5 nm et 753 ± 5 nm dont les absorptivités molaires associées sont respectivement $231 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $16 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Figure IV.4).

Ce spectre est congruent avec l'espèce de Tc(V) observée suite à la réduction de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ par le méthanol dans H_2SO_4 à 13 M. Le composé formé en milieu

sulfurique représente un complexe sulfaté de Tc(V).^[Poineau-2013] Les similarités des spectres UV-visibles entre les deux expériences suggèrent l'éventuelle formation d'un complexe Tc(V)-triflate.

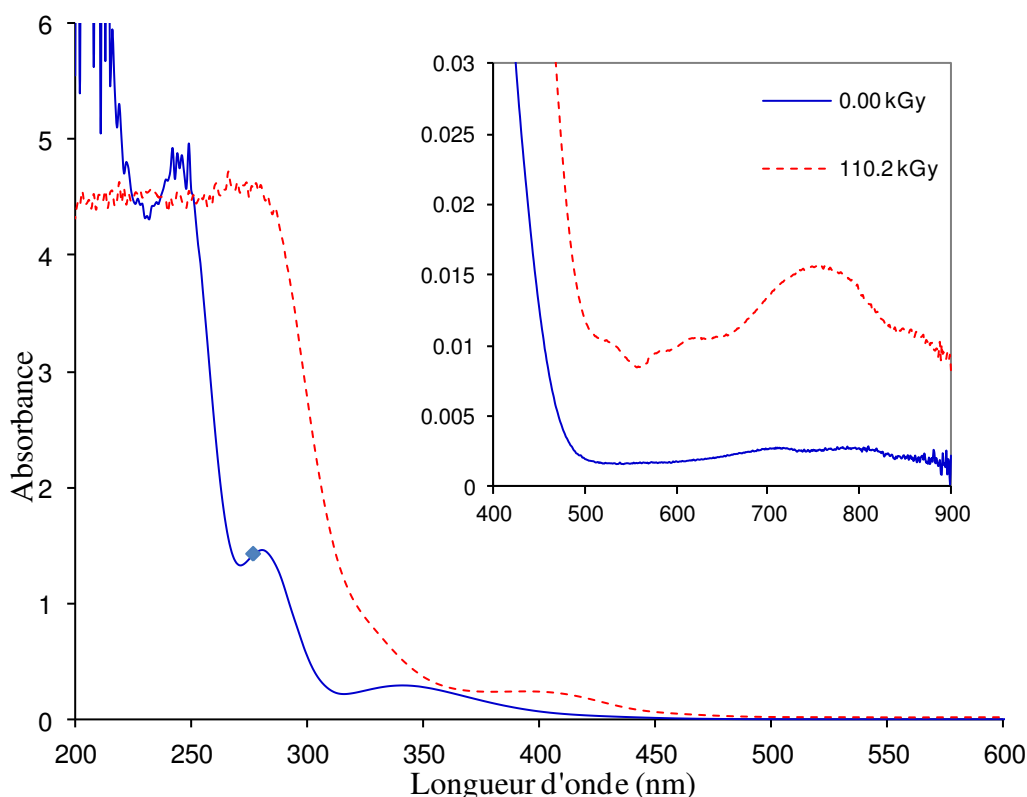


Figure IV. 4. Spectres UV-visibles de l'espèce Tc(VII) (10^{-2} M) dans HTFMS (11,15 M) avant et après irradiation α à la dose 110,2 kGy, trajet optique = 1 mm.

La détermination des degrés d'oxydation formels ainsi que les structures des différentes espèces de Tc formées par radiolyse α fera l'objet du chapitre suivant.

IV.1.2. Etude quantitative

Dans le but de suivre quantitativement la réduction de TcO_4^- par radiolyse α , nous avons effectué des séries d'irradiations de mélanges Tc(VII) dans HTFMS à différentes doses. L'évolution de l'espèce technétée en fonction de la dose a été suivie par spectrophotométrie UV-visible.

IV.1.2.1. Détermination du rendement radiolytique de formation de $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ en milieu HTFMS (4M)

En milieu HTFMS 4 M, les résultats d'irradiation de TcO_4^- (4×10^{-3} M) sont exposés dans la figure IV.5. Le technétium est réduit progressivement en fonction de la dose appliquée jusqu'à

stabilisation de l'espèce Tc (IV) polymère vers $60,58 \pm 6,06$ kGy.

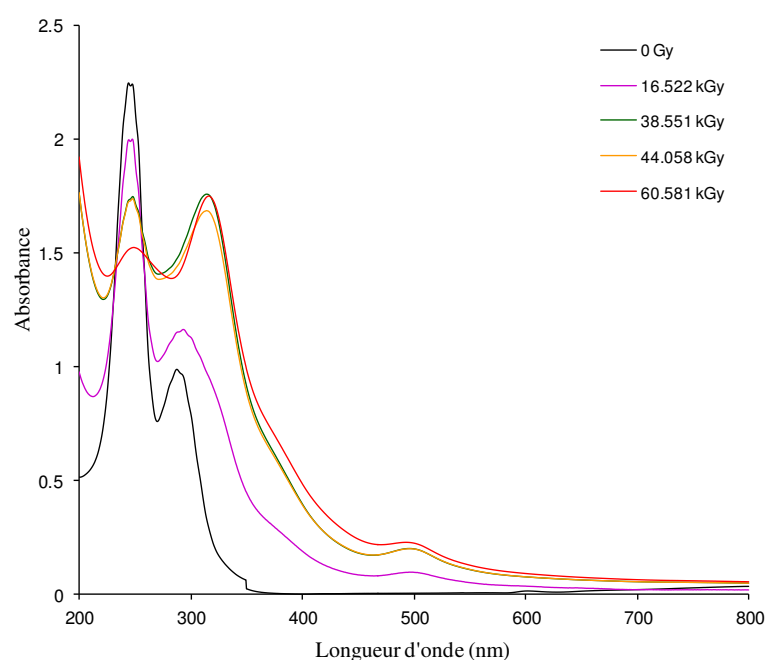


Figure IV. 5. Spectres UV-visibles de $\text{TcO}_4^- (4 \times 10^{-3} \text{ M})$ irradié à différentes doses en milieu HTFMS (4 M), trajet optique = 1 mm.

Le rendement radiolytique est déduit grâce à la tangente de la courbe de Tc réduit tracée en fonction de la dose d'irradiation. Ces concentrations sont déterminées à partir des absorbances de la bande à 496 nm (figure IV.6).

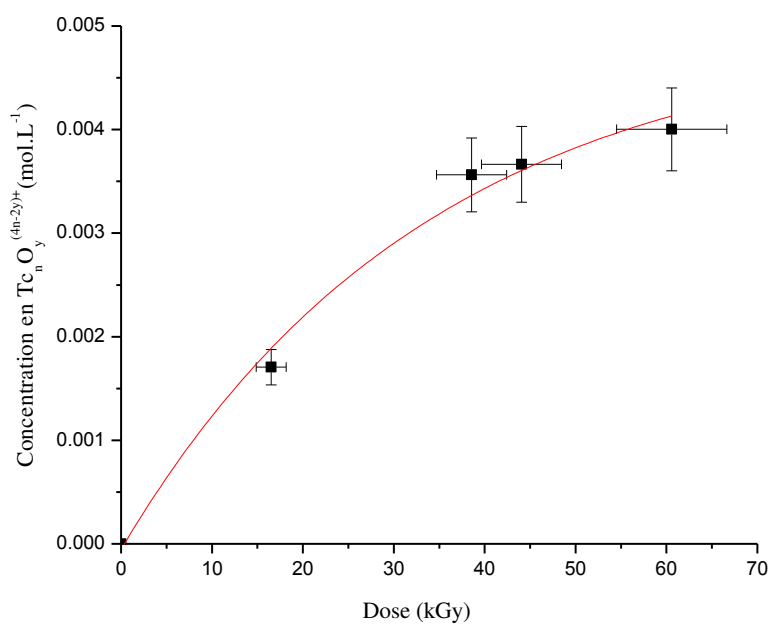


Figure IV. 6. Formation radiolytique de $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ en fonction de la dose.

$G(\text{Tc}_x\text{O}_y(\text{L})_n^{(4x-2y-cn)+})_{492\text{nm}} = (6.88 \pm 0.69) \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1} = 0,66 \text{ molécules/100 eV}$. Cette valeur est plus élevée que celle de la formation des colloïdes $\text{TcO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par irradiation avec les rayonnements de freinage qui est de l'ordre de $0,4 \pm 0,1 \text{ molécules/100 eV}$. [Sekine-2002]

Le rendement radiolytique de disparition de TcO_4^- a été estimé à partir des premières doses uniquement puisque les deux pics situés à 244 nm (relatif à TcO_4^-) et 250 nm (relatif à $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$) se superposent, $G(-\text{TcO}_4^-) = (6.44 \pm 0,65) \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$.

IV.1.2.2. Détermination du rendement radiolytique de formation de Tc(V) monomère en milieu HTFMS (11,15M)

La figure IV.7 décrit l'évolution spectrophotométrique de l'espèce $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ en fonction de la dose d'irradiation en milieu HTFMS (11,15 M).

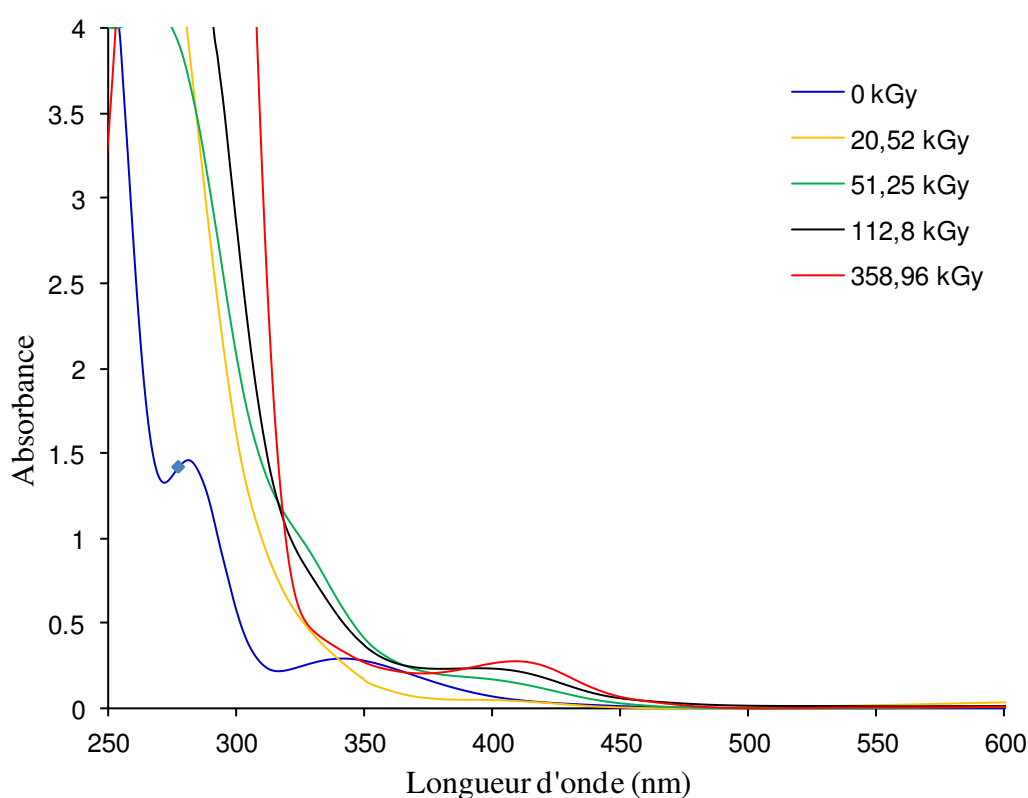


Figure IV. 7. Spectres UV-visibles de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ (10^{-2} M) irradié à différentes doses en milieu HTFMS (11,15 M), débit de dose = $10,26 \text{ kGy.min}^{-1}$ et trajet optique = 1 mm.

Le rendement radiolytique de l'espèce réduite Tc monomère est calculé à partir de l'absorbance de la bande à 400 nm formée en fonction de la dose (Figure IV.8).

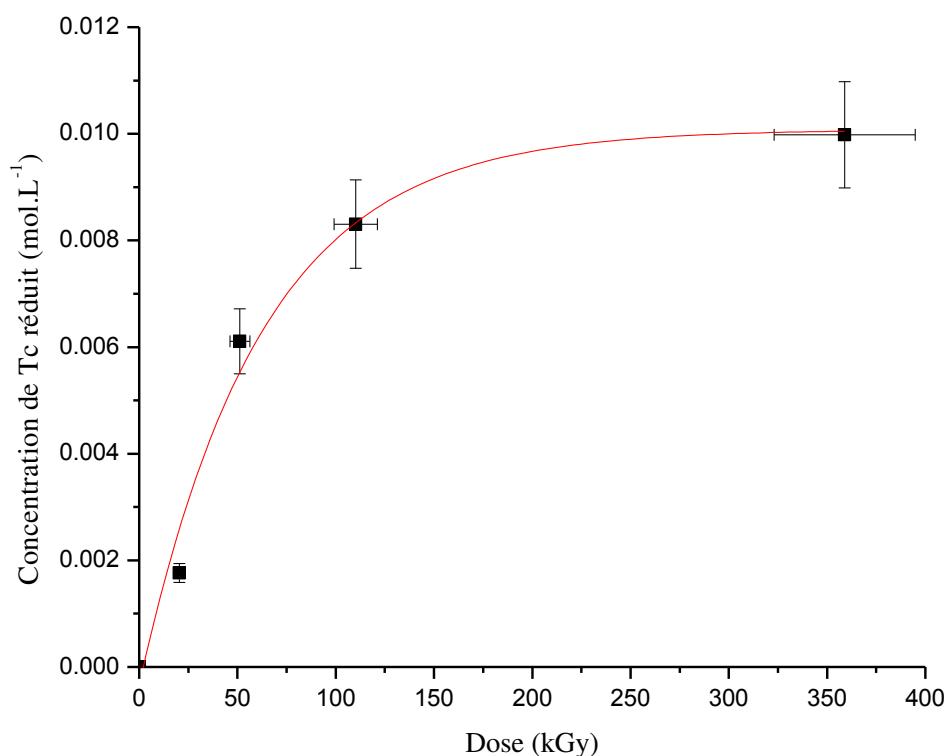


Figure IV. 8. Formation radiolytique de Tc réduit en fonction de la dose dans HTFMS (11,15 M).

Le rendement est de $(1,39 \pm 0,14) \times 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1} = 1,34 \text{ molécules/100 eV}$. Cette valeur est plus élevée que celle correspondante à la formation de Tc(IV) polymère. Ceci corrèle bien avec le fait que Tc(V) monomère soit un précurseur de $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$. En effet, il est clair que l'acidité du milieu joue un rôle primordial dans la stabilisation des formes réduites de Tc. Dans un mélange HTFMS- $x\text{H}_2\text{O}$, le technétium pentavalent se dismute en Tc(IV) et Tc(VII) alors qu'il est stable dans l'acide très concentré.

Afin de mieux appréhender l'effet de l'eau sur la spéciation de Tc sous radiolyse en milieu triflique, nous avons procédé à la dilution de la solution irradiée de Tc à 11,15 M de HTFMS. Le changement immédiat de la couleur de la solution prouve l'instabilité du produit de radiolyse. Le spectre UV-visible après dilution présente une bande large à 496 nm relative à la formation de Tc(IV) polymère (Figure IV.9).

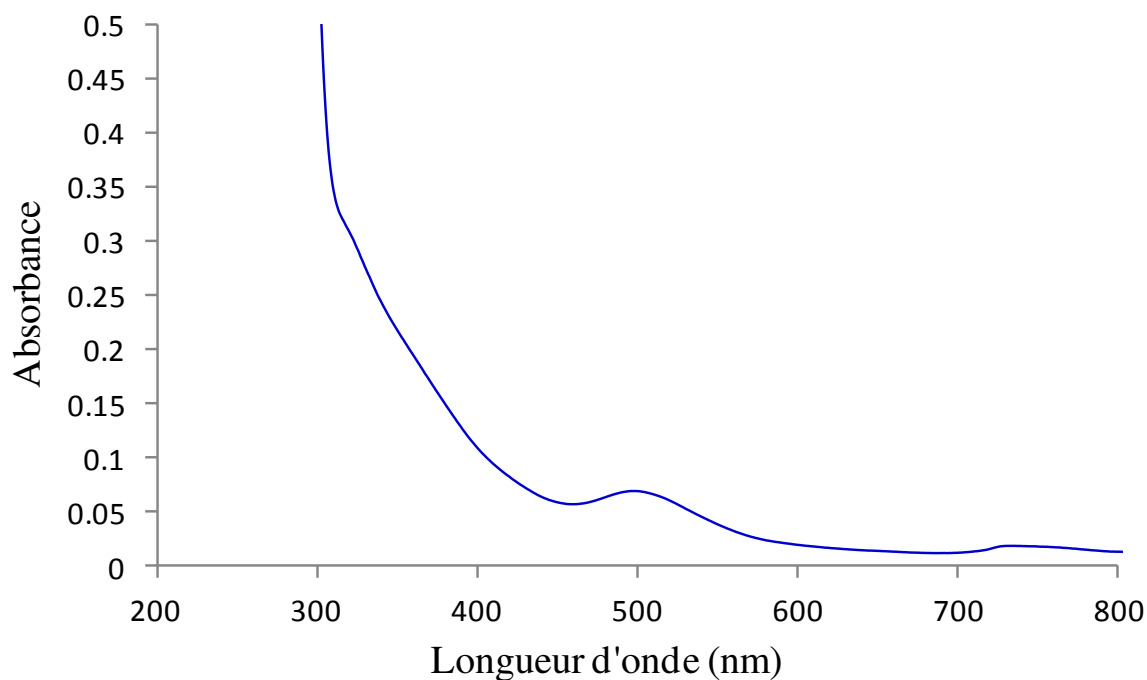


Figure IV. 9. Spectre UV-visible de dilution de la solution Tc(V)-HTFMS (11,15 M) dans l'eau.

IV.1.2.3. Détermination du rendement radiolytique de formation de Tc(V) monomère en milieu HTFMS (9 M)

Le rendement radiolytique de Tc réduit en milieu HTFMS 9 M, déterminé en ayant recours à la courbe de radiolyse présentée dans la figure IV.11, est de $(3,15 \pm 0,32) \times 10^{-8} \text{ mol. J}^{-1}$. On remarque ainsi que cette valeur est plus faible que les rendements trouvés à 11,15 M et 4 M de HTFMS. En effet, le spectre UV-visible de la solution irradiée à 109,95 kGy (Figure IV.10) présente plusieurs maxima dans le visible qui peuvent être attribuées à un mélange d'espèces. En plus de la bande à 426 nm affectée à Tc (V), les deux bandes d'absorption superposables situées vers 500 nm et 600 nm sont la signature de Tc polymère dont les structures sont respectivement $[\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}]$ et $[\text{Tc-O-Tc}]$ tel qu'il a été expliqué dans le premier paragraphe de ce chapitre. Par conséquent, la présence d'au moins trois espèces de Tc dans l'acide HTFMS 9 M peut expliquer le faible rendement radiolytique obtenu pour Tc(V) monomère.

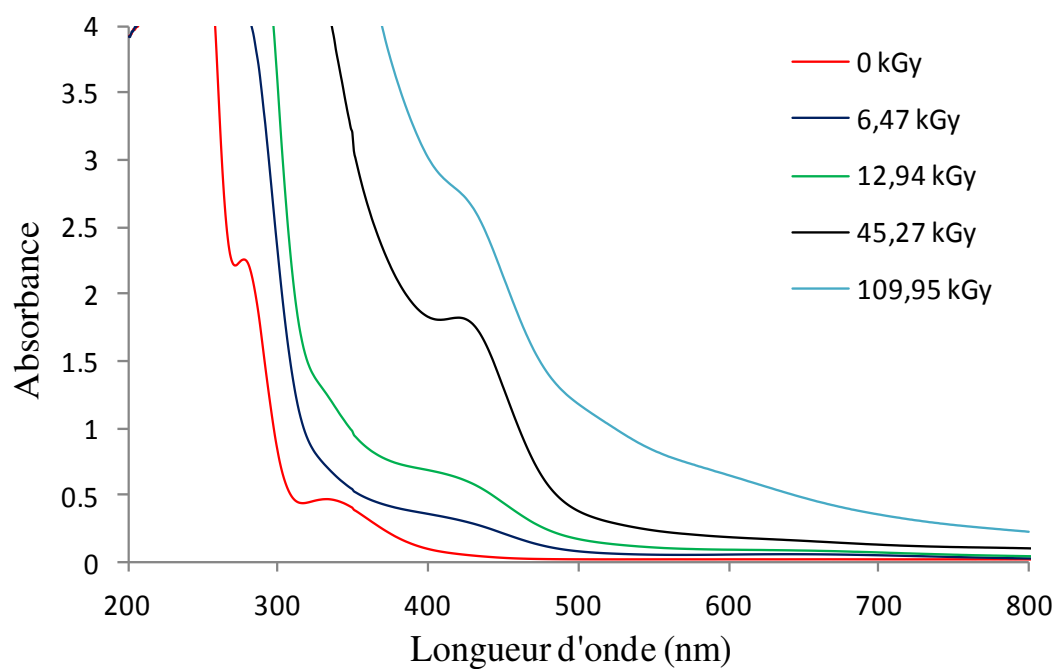


Figure IV. 10. Spectres UV-visibles de Tc(VII) ($1,15 \times 10^{-3}$ M) irradié à différentes doses en milieu HTFMS (9 M), débit de dose = $10,26 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$ et trajet optique = 1 cm.

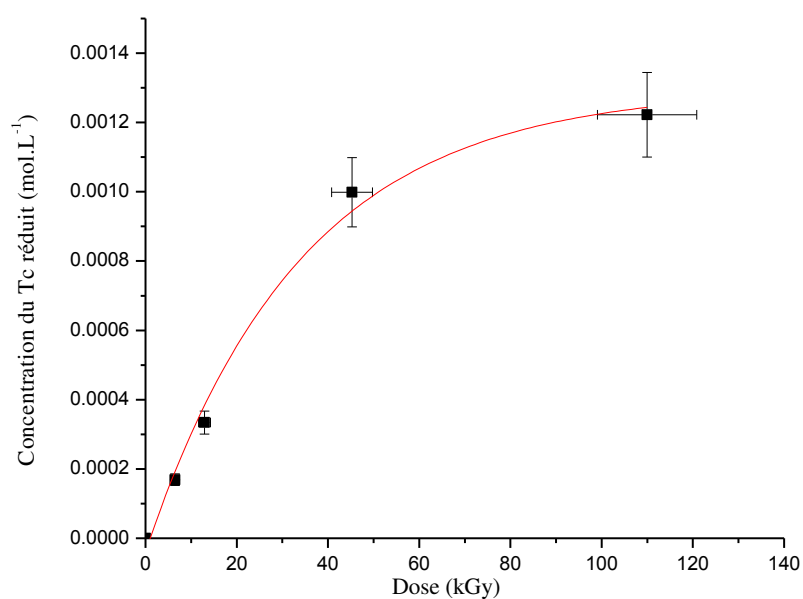


Figure IV. 11. Formation radiolytique de Tc réduit en fonction de la dose dans HTFMS (9 M).

IV.1.3. Etude des mécanismes de radiolyse du technétium en milieu HTFMS

Pour une meilleure compréhension du processus radiolytique de Tc(VII), nous allons présenter dans ce paragraphe les différents mécanismes de radiolyse susceptibles de se produire lors de l'irradiation de Tc en milieu HTFMS.

IV.1.3.1. Mise en évidence de la formation de SO₂ sous irradiation α de l'acide triflique

Dans le but d'étudier l'instabilité de HTFMS par radiolyse α , nous avons suivi par spectrophotométrie l'évolution de l'acide irradié en fonction de la dose. Les spectres présentés dans la figure IV.12 montrent qu'une bande au maximum 279 nm apparaît sous irradiation et dont l'absorbance augmente avec la dose. Ce changement spectral est accompagné d'une formation de bulles de gaz.

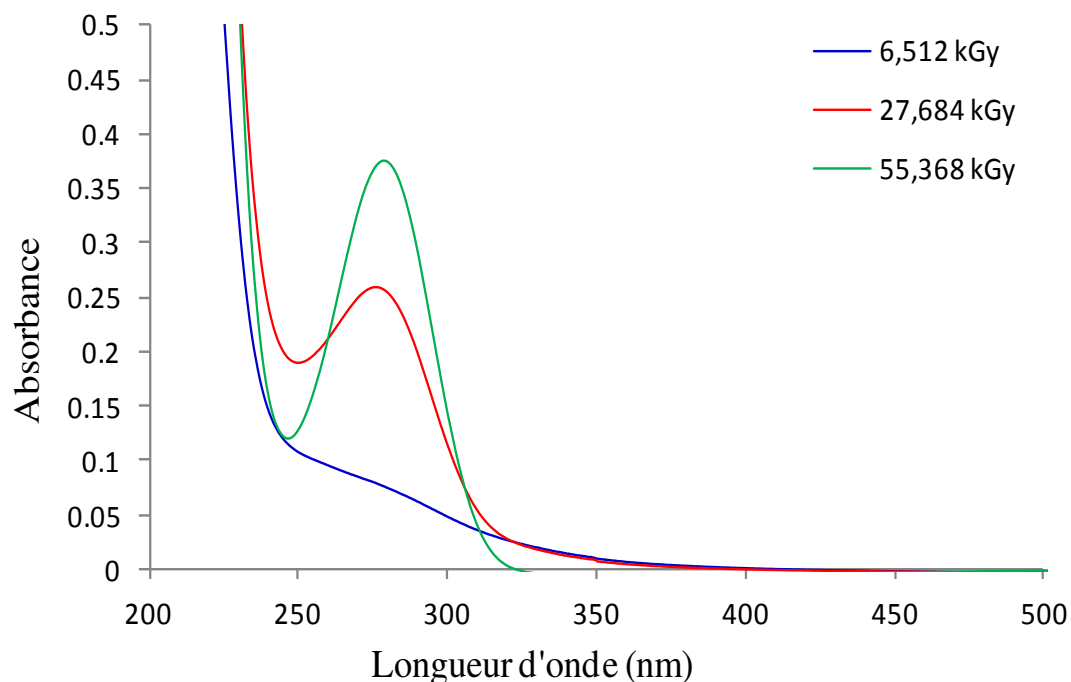


Figure IV. 12. Evolution du spectre UV-visible de HTFMS 9 M sous irradiation en fonction de la dose, trajet optique = 1 cm.

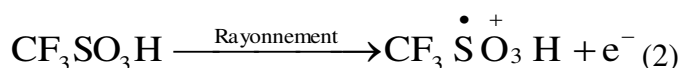
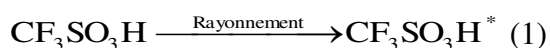
Ces résultats concordent aussi bien avec le spectre d'absorption de SO₂ qu'avec la bande formée à la même longueur d'onde par chauffage à reflux de HTFMS. Cette constatation confirme la production de SO₂ par radiolyse α de l'acide triflique. En effet, le produit SO₂ présente des propriétés réductrices qui peuvent expliquer la réduction de Tc(VII) sous irradiation α .

Malheureusement, les gaz de radiolyse n'ont pu être analysés par μ -GC à cause des propriétés corrosives de l'acide triflique.

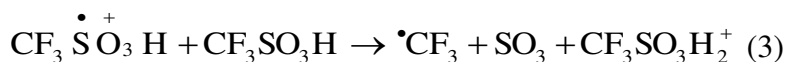
IV.1.3.2. Vers une meilleure compréhension du mécanisme de dégradation radiolytique de HTFMS: comparaison avec la radiolyse de l'acide trifluoroacétique (CF_3COOH ou TFA)

L'acide trifluoroacétique est un acide carboxylique fort en raison de la présence de trois atomes de fluor. Le choix de cet acide repose sur le fait qu'il présente le même groupement CF_3 que HTFMS et qu'il a été étudié sous irradiation.

Les deux premières réactions possibles sont les réactions d'excitation et d'ionisation de HTFMS qui se produisent par interaction physique avec l'énergie transférée au système selon les mécanismes suivants :



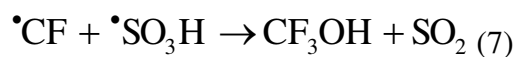
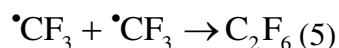
Par analogie avec les mécanismes de radiolyse de l'acide trifluoroacétique proposés par Betts et al, la protonation de HTFMS peut avoir lieu selon la réaction : [Betts-1970]



Les radicaux $\cdot\text{CF}_3$ peuvent aussi être formés par rupture homolytique de la liaison C-S :

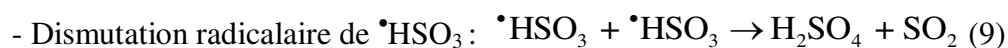


Sous irradiation α et en milieu acide, les radicaux $\cdot\text{CF}_3$ ne sont pas stables et ont tendance à se recombiner selon de différents schémas réactionnels possibles :



Ces équations s'accompagnent de la formation de SO_2 qui vient d'être identifié par spectrophotométrie UV-visible.

Similairement aux mécanismes de radiolyse de H_2SO_4 concentré proposé par Loeffler et al., les radicaux $\cdot\text{SO}_3\text{H}$ peuvent se recombiner en formant SO_2 par:



IV.1.3.3. Mécanismes de réduction radiolytique de Tc

Le processus de réduction de Tc(VII) sous irradiation peut être décrit par les réactions suivantes :

- Réduction chimique de Tc(VII) par SO_2 : $\text{Tc(VII)} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Tc(V)} + \text{SO}_4^{2-}$
- Dismutation de Tc(V) en présence d'eau : $2\text{Tc(V)} \rightarrow \text{Tc(IV)} + \text{Tc(VI)}$ suivie de :
- Dismutation de Tc(VI) : $2\text{Tc(VI)} \rightarrow \text{Tc(V)} + \text{Tc(VII)}$

IV.1.4. Conclusions et discussions

Les expériences de radiolyse α du technétium en milieu HTFMS montrent l'instabilité de Tc(VII) que se soit la forme pertechnétate ou bien l'espèce protonée HTcO_4 . L'ensemble des résultats spectrophotométriques obtenus est récapitulé dans la figure IV.13.

Pour les concentrations en HTFMS ≤ 8 M, TcO_4^- est réduit sous irradiation α et le spectre UV-visible correspond à la forme polymère $\text{Tc}^{(\text{IV})}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$.

A 9 M, l'apparition d'une bande d'absorption vers 339 nm avant irradiation est concordante avec la protonation de Tc. La radiolyse α de cette espèce contribue à la réduction de Tc au degré V qui est présente sous une forme monomère. Cependant, le spectre enregistré à une forte dose d'irradiation révèle l'instabilité du Tc pentavalent. La formation des bandes d'absorption vers 500 nm et 600 nm est assignée aux espèces polymères ayant respectivement les structures coudée $[\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}]$ et linéaire $[\text{Tc-O-Tc}]$. En effet, dans les milieux aqueux et faiblement ou non complexants, le technétium aux degrés d'oxydation (V) et (VI) se dismute généralement en Tc(IV) et Tc(VII). A la concentration 9 M de HTFMS, la fraction molaire en H_2O est de 0.57. On peut ainsi en déduire que la quantité d'eau présente en solution est suffisamment élevée pour que la dismutation de Tc(V) ait lieu. Les pics caractéristiques de Tc (VII) n'apparaissent pas nettement dans le spectre UV-visible de la solution irradiée. Dans un premier cas, ceci peut être la cause d'un chevauchement des bandes d'absorption des espèces du Tc réduit avec celles de Tc(VII). Il est également possible que la teneur en Tc(VII) soit très faible par rapport aux formes réduites de Tc. Dans ce deuxième cas, le Tc réoxydé par dismutation de Tc(V) peut subir des réactions de réduction secondaires par les produits de radiolyse si ces derniers sont formés en excès dans la solution irradiée.

Dans HTFMS concentré (+98%) (11,15 M), le spectre d'absorption UV-visible obtenu après irradiation α à la dose 110,2 kGy est attribué à l'espèce Tc(V). L'absence de bandes caractéristiques des espèces polymères révèle la stabilité de la forme pentavalente en milieu

fortement acide (11,15 M). Ceci est cohérent avec la très faible teneur en eau qui ne dépasse pas 0,92 dans ces conditions.

Figure récapitulative

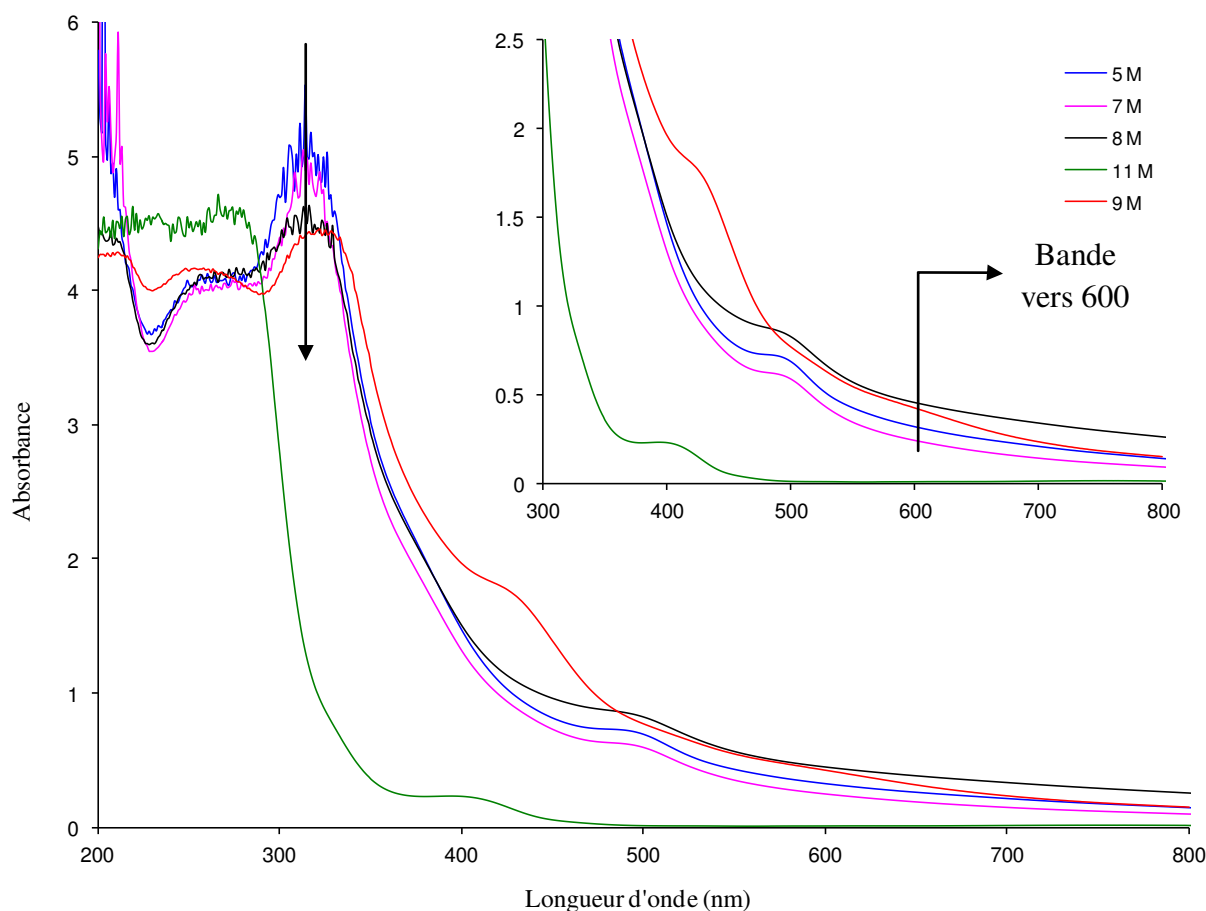


Figure IV. 13. Spectres UV-visibles des composés de radiolyse de Tc(VII) en fonction de la concentration de HTFMS (Dose= 110,2 kGy), trajet optique = 1 mm.

IV.2. Etude de la stabilité de Tc(VII) en milieu H_2SO_4 sous irradiation α

Dans une première comparaison établie entre le comportement de Tc dans les acides HTFMS (11,15 M) et H_2SO_4 (≥ 12 M) en absence d'irradiation externe, nous avons constaté que l'ion pertechnétate n'est pas stable et que l'espèce protonée $Tc^{(VII)}O_3(OH)(H_2O)_2$ se forme dans les deux milieux.

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la radiolyse α sur la stabilité de Tc(VII) à différentes concentrations de H_2SO_4 . Ces résultats seront par la suite comparés à ceux obtenus en milieu HTFMS et qui viennent d'être présentés dans le paragraphe précédent.

IV.2.1. Etude qualitative de l'effet de la radiolyse α sur Tc(VII) dans l'acide sulfurique

Des solutions de TcO_4^- ont été préparées dans H_2SO_4 de 1M à 18 M. Les mélanges réalisés restent incolores dans $\text{H}_2\text{SO}_4 \leq 9 \text{ M}$ alors qu'une couleur jaune intense apparaît pour les concentrations supérieures à 12 M d'acide. D'après les expériences menées par Poineau et al., l'instabilité de TcO_4^- est aperçue à partir de 7 M en H_2SO_4 . La caractérisation structurale a permis de mettre en évidence l'espèce $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. Cette transformation est totale quand la concentration de l'acide sulfurique dépasse 12 M. [Poineau-2010]

Les solutions préparées sont ensuite irradiées avec un faisceau de particules α à une dose fixe de $132,9 \pm 14 \text{ kGy}$. Après radiolyse, seules les solutions initialement jaunes changent de couleur tel qu'il est rapporté dans la figure IV.14.

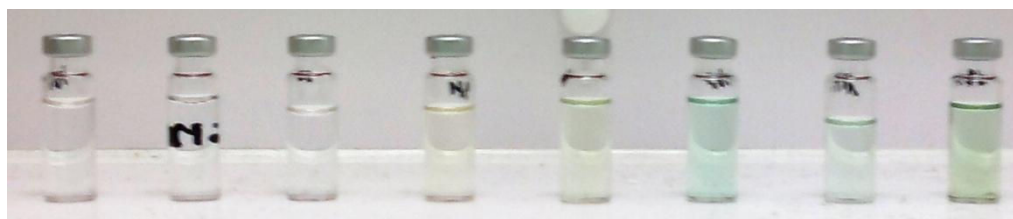


Figure IV. 14. Solutions de Tc(VII) ($5,9 \times 10^{-3} \text{ M}$) irradiées en α à la dose $132,9 \pm 14 \text{ kGy}$ dans l'acide sulfurique (1 M à 18 M).

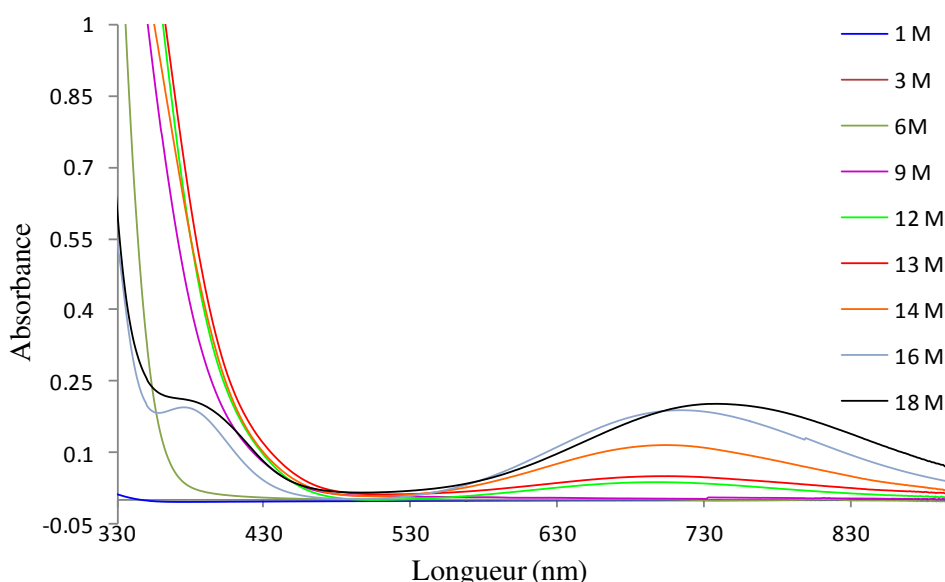


Figure IV. 15. Spectres UV-visibles des espèces de Tc(VII) ($5.9.10^{-3} \text{ M}$) irradiées en α à la dose $132,9 \pm 14 \text{ kGy}$ en milieu H_2SO_4 de 1M jusqu'à 18 M.

Les spectres UV-visibles, exposés dans la figure IV.15, prouvent que Tc(VII) reste stable dans $\text{H}_2\text{SO}_4 \leq 9 \text{ M}$ tandis qu'une bande apparaît dans la gamme de longueurs d'onde 600-800 nm

pour $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 12 \text{ M}$ et dont l'absorbance augmente en fonction de la concentration de l'acide. Pour les acidités les plus élevées ($\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 16 \text{ M}$), une nouvelle structure électronique est marquée par la formation d'une deuxième bande d'absorption vers 400 nm. L'allure générale de ces spectres est similaire à celle attribuée à l'espèce $\text{Tc}^{(\text{V})}\text{O}(\text{HSO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ obtenue par réduction chimique de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ avec le méthanol en milieu H_2SO_4 13 M. [Poineau-2013]

On remarque également que les maxima de la bande à 600nm-800nm sont shiftés vers les longueurs d'ondes les plus élevées (effet bathochrome) et que le front de diffusion de la lumière augmente (effet hyperchrome) quand la concentration en H_2SO_4 devient plus importante (Tableau IV.3).

Selon Vichot, un tel changement peut avoir lieu si la nature des ligands présents dans la solution change ce qui n'est pas le cas. [Vichot-2001] En effet, plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur les longueurs d'ondes ainsi que sur l'intensité de l'absorption. Parmi les quels, on peut citer :

- Effet de la polarité du solvant :

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent du solvant. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité. Il en résulte alors que l'étude du déplacement des bandes par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature des transitions observées. Par exemple, l'augmentation de la polarité du solvant contribue à un effet hypsochrome dans le cas des transitions $n \rightarrow \pi^*$ et bathochrome pour des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

- Effet de la complexation :

Les comparaisons réalisées par Vichot sur $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ préparé dans différents milieux (HTFMS, H_2SO_4 , $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$) montre qu'une variation du maximum de la bande d'absorption située vers 500 nm est visualisée en fonction de la nature du milieu. Ces déplacements sont associés à la nature du ligand. [Vichot-2001] Cependant, ce facteur ne peut pas expliquer le shift que nous venons d'apercevoir dans nos expériences vu que le seul milieu que nous avons traité est l'acide sulfurique. En revanche, la variation du nombre de ligands par complexe peut provoquer le shift en longueurs d'onde. En cas de présence de différentes espèces, un changement du coefficient d'extinction molaire d'un ou plusieurs complexes peut être la cause d'une telle variation. [Berlett-2000]

- Changement des proportions des espèces présentes dans la solution :

Berlett et al., ont montré que l'oxydation des acides aminés par la réaction de Fenton donne naissance à des formes intermédiaires et que c'est la variation des fractions de ces espèces intermédiaires en solution qui induit un déplacement des longueurs d'onde. ^[Berlett-2000] Ce facteur peut expliquer le shift des spectres UV-visibles obtenu durant nos expériences, pourvu que la réduction radiolytique de Tc ne soit totale et que la solution finale de radiolyse comprenne des espèces de Tc(VII) et Tc réduit dont leurs fractions varient en fonction de l'acidité.

Dans le but de comprendre l'effet de l'acidité sur la stabilité des espèces de Tc sous irradiation α , nous avons tracé l'évolution de l'absorbance de la bande à 600-800 nm en fonction de la concentration de H_2SO_4 (Figure IV.16).

$[H_2SO_4]$ (Mol.L ⁻¹)	Longueur d'onde (nm)
13	703
14	714
16	726
18	739

Tableau IV. 3. Maxima de la bande large située entre 600nm-800nm en fonction de la concentration de H_2SO_4 .

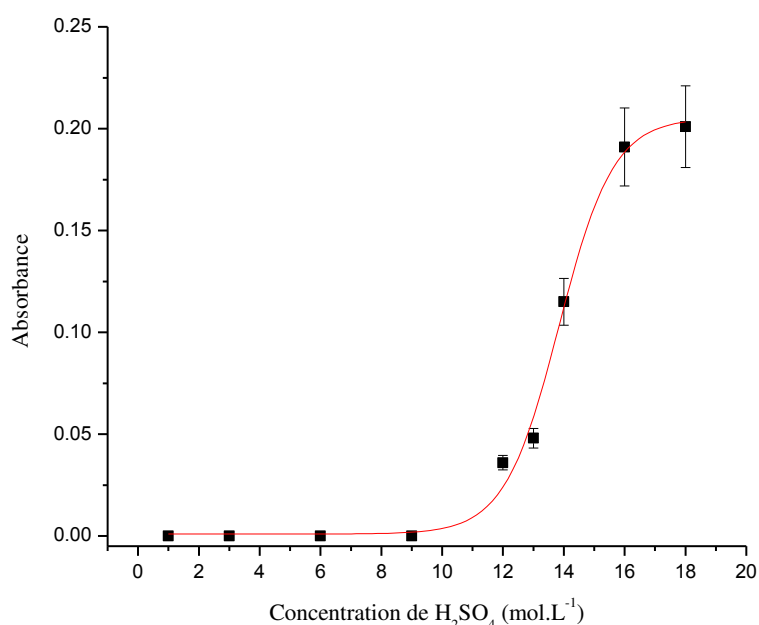


Figure IV. 16. Evolution de la bande d'absorption UV-visible assignée au Tc réduit sous irradiation α en fonction de la concentration H_2SO_4 .

La courbe simulée montre que la réduction de Tc sous irradiation α débute à partir de 10 M en H_2SO_4 . Or d'après les résultats de RMN présentés par Poineau et al. en absence d'irradiation, $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ est la forme prépondérante de Tc(VII) à partir de 10 M en H_2SO_4 . La transformation de TcO_4^- en $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ est complète quand la concentration de l'acide dépasse 12 M (Figure IV.17). [Poineau-2010] Par conséquent, on peut en déduire que la réduction radiolytique de Tc(VII) n'a eu lieu que lorsque la forme protonée $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ est présente dans la solution.

IV.2.2. Etude quantitative

Afin de mieux comprendre les mécanismes de réduction radiolytique de Tc en milieu sulfurique, nous allons déterminer les degrés d'oxydation de Tc réduit et déterminer qualitativement et quantitativement les produits de radiolyse susceptibles de se former sous irradiation α . Pour cette fin, nous avons étudié deux concentrations particulières d'acide qui sont 13 M et 18 M.

IV.2.2.1. Détermination des degrés d'oxydation du Tc réduit dans H_2SO_4 13 M et 18 M

Les degrés d'oxydation de Tc réduit radiolytiquement en milieu H_2SO_4 13 M et 18 M ont été identifiés par titrage manganométrique. Etant donné que les espèces radiolytiques de Tc existent sous des formes monomères, l'équation générale du dosage d'oxydoréduction peut s'écrire comme suit : $(7 - m)\text{Mn}^{7+} + 5\text{Tc}^{m+} \rightarrow (7 - m)\text{Mn}^{2+} + 5\text{Tc}^{7+}$ avec $m = \text{Degré d'oxydation de Tc}$.

Les résultats de dosage présentés dans le tableau IV.4 montrent que le technétium est réduit au degré V dans l'acide à 18 M alors que pour 13 M de H_2SO_4 , le nombre de moles à l'équivalence correspond à un Tc (VI). Ce dernier peut également correspondre à un mélange équimolaire de Tc(V) et Tc(VII).

	Solution de Tc irradiée dans H_2SO_4 13 M (Concentration= 5.9×10^{-3} M)	Solution de Tc irradiée dans H_2SO_4 18 M (Concentration= 5.9×10^{-3} M)
Volume de Tc ajouté (μL)	300	130
$n(\text{Tc})$ mol	1.77×10^{-6}	7.67×10^{-6}
$n(\text{MnO}_4^-)$ mol	3.54×10^{-7}	3.48×10^{-7}
$n(\text{Tc})/n(\text{MnO}_4^-)$	4.99	2.21
m	$\sim +6$	$\sim +5$

Tableau IV. 4. Résultats des dosages de MnO_4^- par les solutions irradiées de Tc en milieu H_2SO_4 respectivement à 13 M et 18 M.

IV.2.2.2. Mesure de H₂ formé sous irradiation de H₂SO₄ 13 M et 18 M

La production radiolytique de H_{2(g)} est un processus complexe. En effet, la formation de ce gaz dépend de nombreux paramètres tels que la nature de l'électrolyte et l'acidité du milieu irradié. En milieu H₂SO₄ (13 mol.L⁻¹), la quantité de H_{2(g)} produit sous irradiation α a été mesurée par μ -GC à différentes doses. Le rendement radiolytique de H_{2(g)} est obtenu à partir de la pente de la droite qui exprime la quantité en H_{2(g)} en fonction de l'énergie déposée sur la cible (H₂SO₄). Les résultats de mesure présentés dans la figure IV.17 et le tableau IV.5 affirment la production de H_{2(g)} par radiolyse α de l'acide sulfurique quelque soit la concentration irradiée.

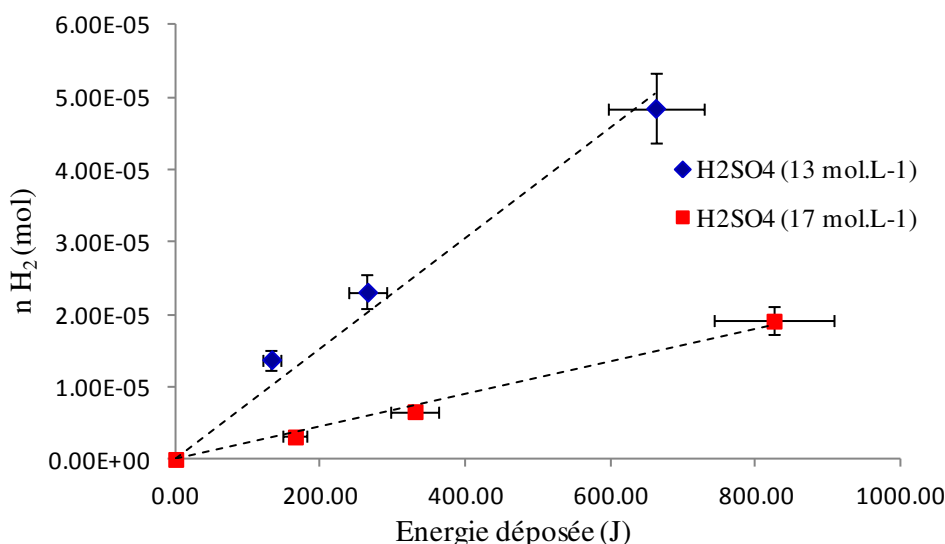
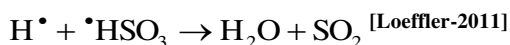


Figure IV. 17. Production d'hydrogène moléculaire lors de la radiolyse de H₂SO₄ à 13 M et 18 M par un faisceau de particules α à une énergie de 67 MeV.

En milieu H₂SO₄ 13 M, G(H₂) est légèrement plus faible que le rendement mesuré dans l'eau ultra pure. Cette observation est concordante avec les résultats présentés par Schwarz et al., qui trouvent que les rendements G(H₂) sont un peu plus élevés dans les solutions aqueuses de H₂SO₄ que dans l'eau. [Schwarz-1959]

Les valeurs des rendements radiolytiques mesurés dans H₂SO₄ révèlent une baisse de la production de H₂ en fonction de l'acidité. Ces résultats peuvent être corrélés à la diminution de la quantité d'eau quand la concentration de H₂SO₄ irradié augmente. De plus, des réactions compétitives peuvent partiellement empêcher la recombinaison radicalaire des H[•]. Par exemple, une partie des radicaux H[•] peut réagir avec [•]HSO₃ pour produire SO₂ suivant la réaction :



Milieu	G(H ₂) mol.J ⁻¹	Référence
H ₂ SO ₄ (13 M) en conditions aérées	(7.62±0.8) x10 ⁻⁸	Ce travail
H ₂ SO ₄ (18 M) en conditions aérées	(2±0.2)x10 ⁻⁸	Ce travail
Eau ultrapure en conditions aérées	(6.43±0.7)x10 ⁻⁸	[Crumière-2013]

Tableau IV. 5. Rendements radiolytiques de production d'hydrogène dans H₂SO₄ par radiolyse α en comparaison avec G(H₂) produit dans l'eau ultrapure.

IV.2.2.3. Mise en évidence de la formation de SO₂ par spectrophotométrie UV-visible

La détermination qualitative de SO₂ en milieu H₂SO₄ irradié a été effectuée par spectrophotométrie UV-visible. La formation de SO₂ se traduit en UV-visible par une bande d'absorption dans la région 240 nm-320 nm. Initialement, l'acide sulfurique n'absorbe pas en UV-visible. Suite à l'irradiation α , l'instabilité spectrale est marquée par la formation d'une bande d'absorption dans la même gamme de longueurs d'onde que SO₂ ayant un maximum d'absorbance à 278 nm.^[Rowland-2002] Comme la figure IV.18 le montre, le spectre d'absorption UV-visible issu d'un barbotage de SO_{2(g)} dans une solution de H₂SO₄ (18 M) se superpose avec celui de l'acide irradié confirmant de nouveau la génération radiolytique de SO₂.

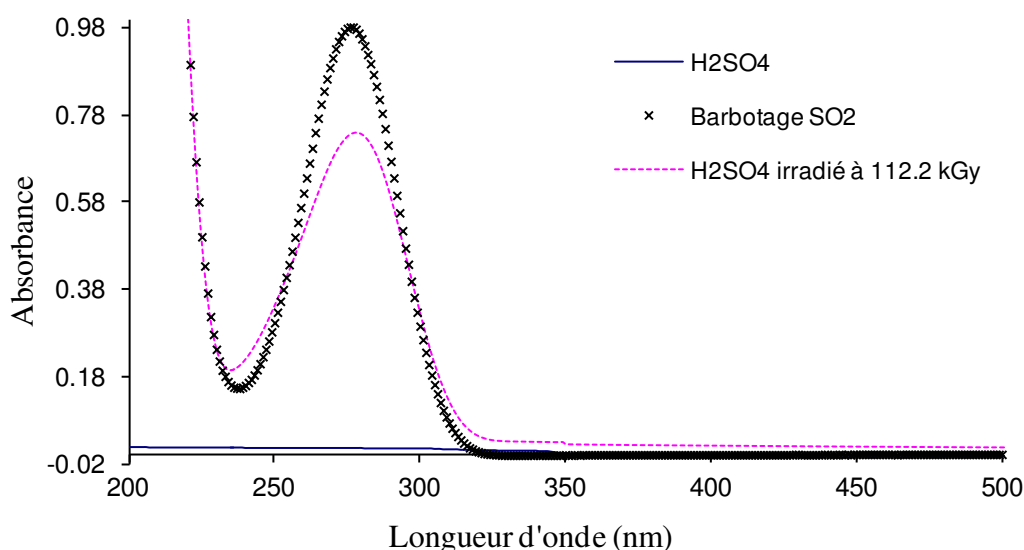


Figure IV. 18. Comparaison entre les spectres UV-visibles de SO₂ barboté dans H₂SO₄ (18 M) et la radiolyse α de l'acide à la même concentration.

Afin de confirmer le pouvoir réducteur de SO_2 , le gaz formé sous irradiation α de H_2SO_4 (18 M) à la dose 112,2 kGy a été piégé dans la cellule de radiolyse puis purgé dans une solution de Tc(VII) préparée dans H_2SO_4 (18 M). Les résultats spectrophotométriques de la purge sont présentés dans la figure IV.19. L'augmentation du front d'absorption entre 600 nm et 800 nm et la décroissance de l'absorbance de la bande à 339 nm caractéristique de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ prouve que Tc (VII) est réduit par le gaz de radiolyse. Sachant que la quantité de H_2 formé est très faible dans H_2SO_4 (18 M) irradié ($G(\text{H}_2) = (2 \pm 0.2) \times 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$) et que la réduction de Tc par H_2 l'est aussi, $\text{SO}_{2(\text{g})}$ non soluble dans H_2SO_4 est probablement le gaz responsable de cette réaction.

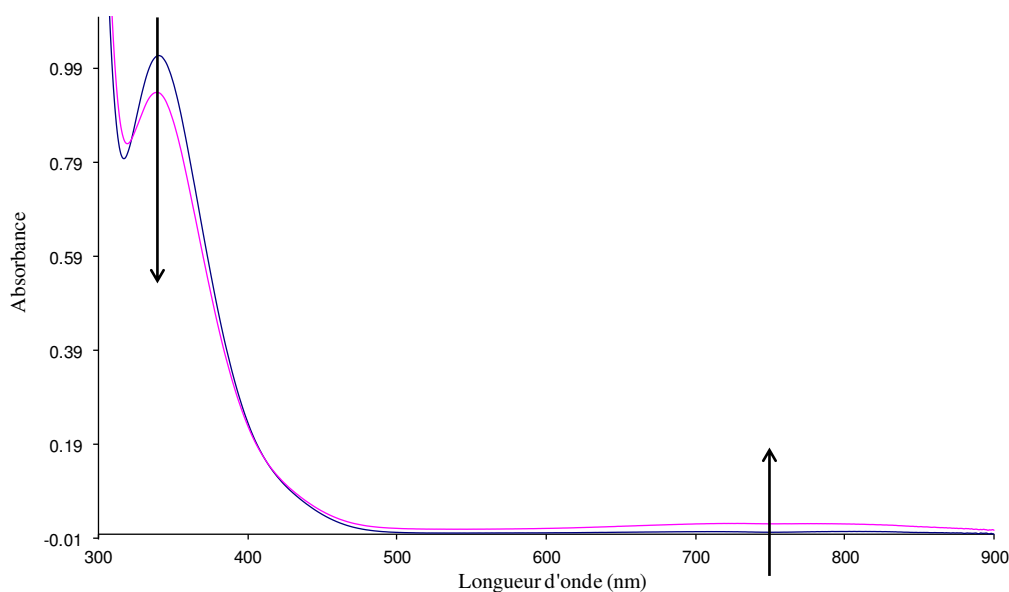
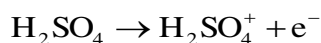


Figure IV. 19. Barbotage des gaz de radiolyse de H_2SO_4 (18 M) dans une solution de Tc(VII) en milieu H_2SO_4 (18 M) (Volume= 3 mL).

En se basant sur le mécanisme de radiolyse de H_2SO_4 proposé par Loeffler et al., la formation de SO_2 sous irradiation α peut être illustrée par le chemin radiolytique suivant :

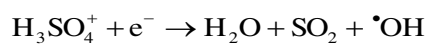
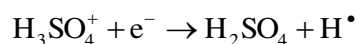
- Réactions d'excitation et d'ionisation : $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4^*$



- Dissociation de H_2SO_4 excité pour donner les radicaux H^\bullet et HSO_4^\bullet : $\text{H}_2\text{SO}_4^* \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{HSO}_4^\bullet$

- Formation de H_3SO_4^+ : $\text{H}_2\text{SO}_4^+ + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \dot{\text{H}}\text{SO}_4$

- Dissociation de H_3SO_4^+ par capture électronique : $\text{H}_3\text{SO}_4^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_3^\bullet$



- Recombinaison des radicaux d'hydrogène et d'acide sulfureux : $\text{H}^\bullet + \text{HSO}_3^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \underline{\text{SO}_2}$
- Dismutation radicalaire : $\text{HSO}_3^\bullet + \text{HSO}_3^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \underline{\text{SO}_2}$

IV.2.2.4. Mesure de H_2O_2 radiolytique

L'eau oxygénée est un produit moléculaire issu de la radiolyse de l'eau. Ayant un pouvoir oxydant assez puissant ($E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V}$), cette espèce est très réactive et peut même oxyder le technétium réduit. Les quantités de H_2O_2 produites par radiolyse α de l'acide sulfurique ont été déterminées par la méthode de titane. A la concentration 13 M de H_2SO_4 , la formation d'un complexe jaune est en accord avec la production de H_2O_2 . A de fortes doses (soit une dizaine de kGy), la quantité de H_2O_2 mesurée ($1,37 \times 10^{-5} \text{ mol}$ mesuré à la dose 26,5 kGy) décroît en fonction de la dose d'irradiation (Figure IV.20). Cette diminution est probablement due à des réactions chimiques secondaires entre H_2O_2 et d'autres produits de radiolyse. Par exemple, la réaction entre l'eau oxygénée et le dioxyde de soufre est une réaction exothermique, très rapide et conduit directement à l'obtention de l'acide sulfurique selon l'équation suivante :

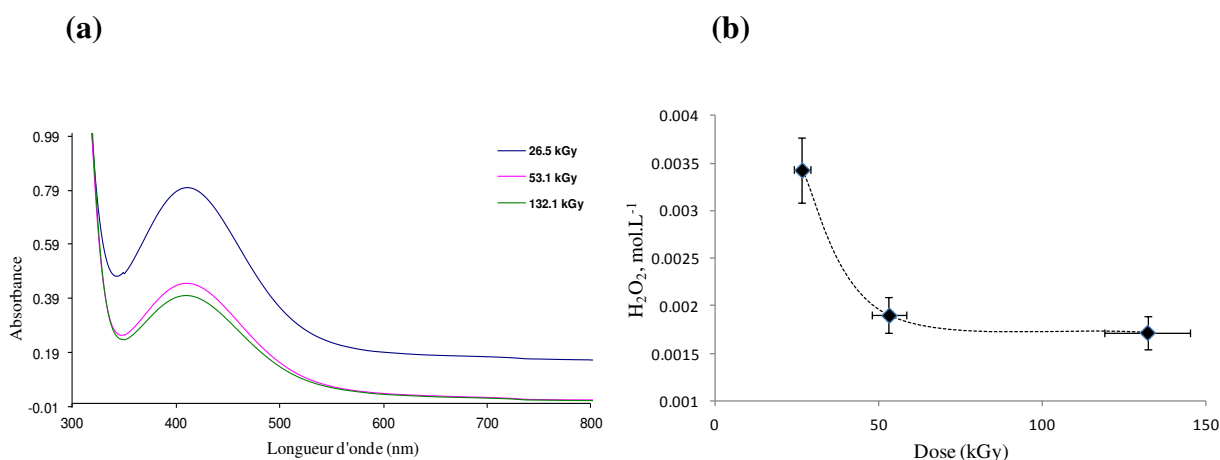
$$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \quad [\text{Martin-1981} ; \text{Jaeschke-1987}]$$


Figure IV. 20. Résultats de mesures du produit radiolytique H_2O_2 , (a) : Evolution de l'absorbance de la bande UV-visible caractéristique du complexe H_2O_2 -Ti(IV) sous irradiation α , (b) : Courbe de décroissance de H_2O_2 en fonction de la dose.

IV.2.2.5. Détermination du rendement radiolytique de formation de Tc monomère en milieu H_2SO_4 (18 M)

Dans le but de quantifier la réduction radiolytique de Tc en milieu H_2SO_4 concentré, nous avons irradié une solution de Tc(VII) à la concentration $5,9 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans l'acide sulfurique 18 M à de fortes doses (jusqu'à 112,2 kGy).

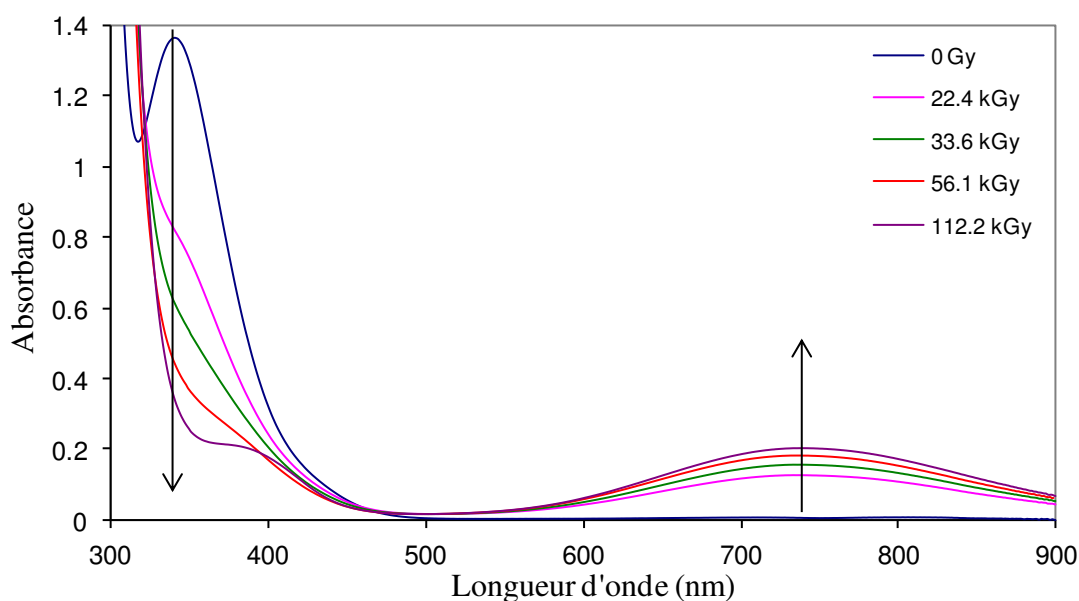


Figure IV. 21. Spectres UV-visibles de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ($5,9 \times 10^{-3}$ M) irradié à différentes doses en milieu H_2SO_4 (18 M), débit de dose = $5,61 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$ et trajet optique = 1 cm.

Comme la figure IV.21 le montre, la disparition de la bande d'absorption à 337 nm est signe de réduction de Tc(VII). La concentration de l'espèce réduite en fonction de la dose a été calculée à partir de l'évolution de l'absorbance de la bande à 739 nm suivie par spectrophotométrie UV-visible. En supposant que la réaction de réduction radiolytique de Tc est totale, le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante à 739 nm est de $34 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette valeur est pratiquement identique à l'absorptivité de Tc(V) à 693 nm obtenue par réduction de HTcO_4 avec le méthanol dans l'acide sulfurique à 13 M.

Le rendement radiolytique de formation de Tc(V) est déterminé à partir de la tangente de la courbe exposée dans la figure IV.22 et qui représente l'évolution de la concentration de Tc réduit sous irradiation α en fonction de la dose.

$$G(\text{Tc(V)})_{\text{H}_2\text{SO}_4(18\text{M})} = (1,72 \pm 0,17) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1} \approx 0,17 \text{ molécules/eV}$$

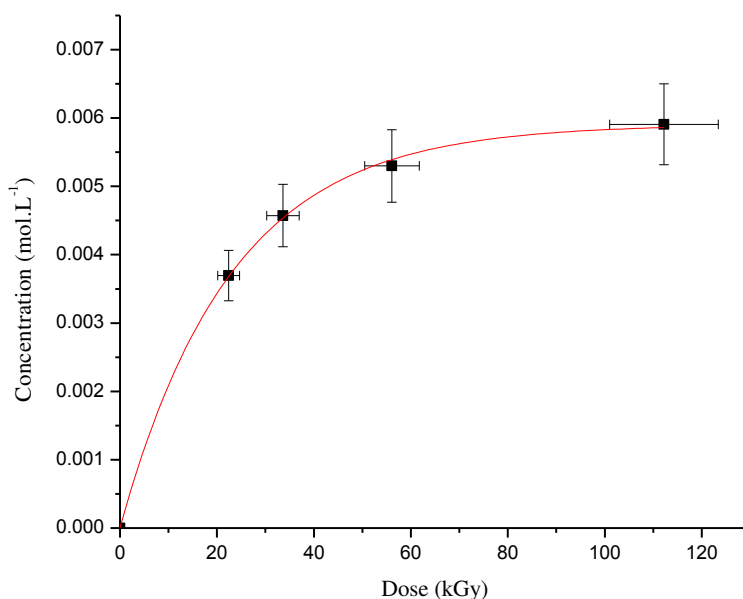


Figure IV. 22. Formation de Tc réduit sous irradiation α en fonction de la dose en milieu H_2SO_4 (18 M), débit de dose = $5,61 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$.

D'après ce qui précède, on déduit que Tc(VII) est réduit par SO_2 sous irradiation α selon la réaction : $\text{Tc(VII)} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Tc(V)}$

IV.2.2.6. Détermination du rendement radiolytique de formation de Tc monomère en milieu H_2SO_4 (13 M)

En milieu H_2SO_4 13 M, les spectres UV-visibles obtenus après irradiation α de HTcO_4 sont présentés dans la figure IV.23 et confirment la réduction de Tc. Les résultats du dosage manganimétrique détaillés précédemment montrent que le technétium est réduit au degré VI ou bien à un mélange de V et VII. A 13 M de H_2SO_4 , la fraction molaire de H_2O est de 0,59. Etant donné que le technétium hexavalent est généralement instable en présence d'eau, une telle fraction paraît largement suffisante pour que Tc(VI) subisse une dismutation en Tc(V) et Tc(VII). Après irradiation, on remarque que la bande d'absorption à 339 nm caractéristique de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ n'est pas totalement disparu. La présence d'un point isobestique à cette longueur d'onde montre que la transformation de Tc(VII) en Tc(V) est quantitative. Par conséquent, on peut conclure que l'équilibre entre Tc(VII) et Tc(V) s'établit en fin d'irradiation indépendamment du processus radiolytique.

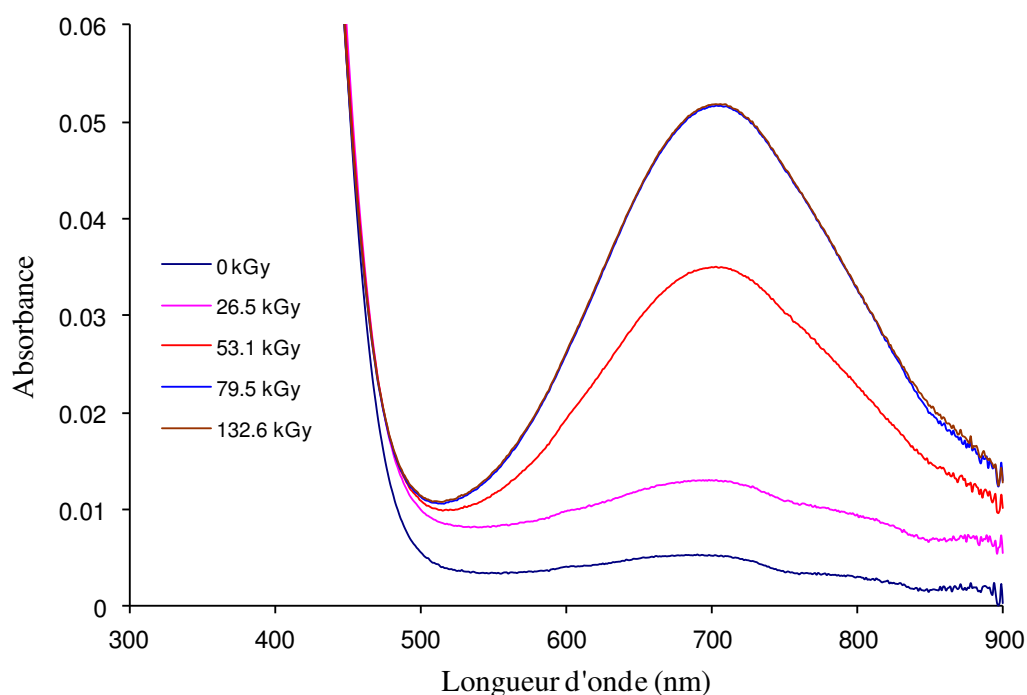


Figure IV. 23. Spectres UV-visibles de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ($5,9 \times 10^{-3}$ M) irradié à différentes doses en milieu H_2SO_4 (13 M), débit de dose = $6,63 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$ et trajet optique = 1 cm.

En milieu H_2SO_4 (13 M), l'absorptivité de la bande à 703 nm de l'espèce de Tc réduit stabilisée sous irradiation α est de $8,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette valeur est plus faible que celle déterminée en milieu H_2SO_4 18 M ($34 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). De même, la réduction chimique de Tc(VII) dans H_2SO_4 (13 M) par réaction avec le méthanol contribue à la formation de Tc(V) ayant une bande d'absorption large à 693 nm et une absorptivité de $33 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer cette différence dans le coefficient d'extinction molaire :

- Le changement structural de Tc formé sous irradiation α en fonction de la concentration de H_2SO_4 peut s'accompagner d'une variation de l'absorptivité de la bande d'absorption formée dans le visible. Dans ce cas, on suppose que tout le Tc est réduit par radiolyse α . Le rendement radiolytique de formation de Tc(VI) est ainsi calculé à partir du coefficient $8,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Figure IV.24): $G(\text{Tc(VI)})_{\text{H}_2\text{SO}_4(13\text{M})} = (0,84 \pm 0,08) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1} \approx 0,08 \text{ molécules/eV}$

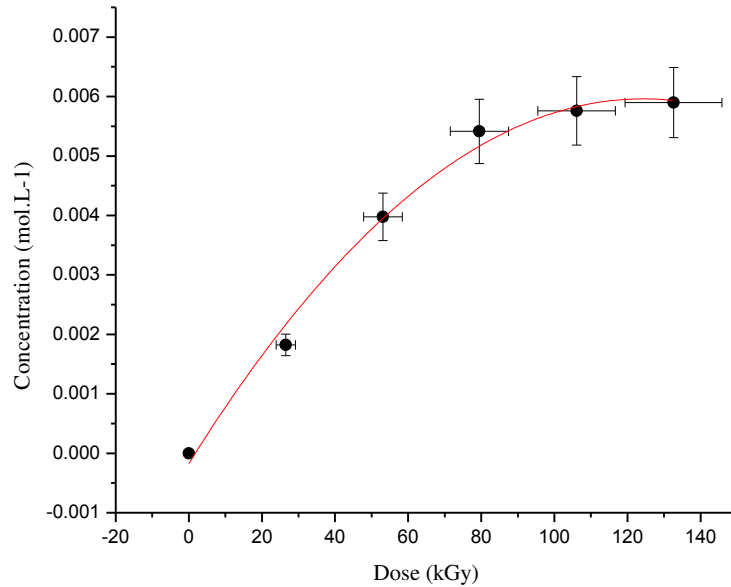


Figure IV. 24. Formation de Tc réduit sous irradiation α en fonction de la dose en milieu H_2SO_4 (13 M), débit de dose = $6,63 \text{ kGy} \cdot \text{min}^{-1}$.

On remarque que le rendement obtenu est plus faible que celui attribué à la formation de Tc(V) en milieu H_2SO_4 (18 M) et qui est de $(1,72 \pm 0,17) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$. Cette diminution est en concordance avec la production radiolytique de H_2O_2 dans H_2SO_4 13 M qui est caractérisé par ses propriétés fortement oxydantes. L'oxydation de Tc(V) peut être indirecte suite à la présence de réactions intermédiaires. Par exemple, la réaction $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ est une réaction rapide. Dans ce cas, la réduction de Tc(VII) en Tc(VI) se produit conformément à la réaction suivante : $\text{Tc(VII)} + \frac{1}{2} \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Tc(VI)}$

En présence de H_2O , Tc(VI) se dismute par la suite en Tc(V) et Tc(VII) : $2\text{Tc(VI)} \rightarrow \text{Tc(V)} + \text{Tc(VII)}$

- La réduction radiolytique de Tc(VII) en Tc(V) n'est pas totale : La formation de H_2O_2 peut entraîner une réoxydation directe de Tc (V) formé sous irradiation α : $\text{Tc(V)} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Tc(VII)} + 2\text{H}_2\text{O}$. D'après cette réaction, on peut déduire que le rendement de disparition de H_2O_2 correspond à celui de la réoxydation en Tc(VII). La valeur $G(-\text{H}_2\text{O}_2) = G(\text{Tc(VII)}) = (1,02 \pm 0,1) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$, calculée dans le paragraphe, se complémente avec $G(\text{Tc(réduit)})$ qui est égale à $(0,23 \pm 0,03) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$. En tenant en considération les incertitudes de calculs, la somme des deux rendements se rapproche de $G(\text{Tc(V)})_{\text{H}_2\text{SO}_4 (18 \text{ M})} = (1,72 \pm 0,17) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$. Cela veut dire que la différence entre les

rendements radiolytiques de Tc réduit mesurés respectivement dans H_2SO_4 13 M et 18 M peut être dûe aux réactions intermédiaires issues de la présence de H_2O_2 .

Les deux approches ne peuvent pas être réalistes si on considère que $\epsilon(\lambda=703 \text{ nm})_{\text{H}_2\text{SO}_4 (13 \text{ M})} = 33 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dans ce cas, la proportion en Tc réduit sera de 27 % ce qui contredit les résultats de dosage manganimétrique et de la déconvolution du spectre XANES qui sera présenté dans le chapitre suivant. Ces résultats montrent que les fractions Tc(VII) et Tc(V) stabilisées en fin de la radiolyse sont de l'ordre de 50% pour chaque espèce.

IV.2.3. Conclusions et discussions

L'effet de la radiolyse α sur la stabilité de Tc(VII) dans l'acide sulfurique (de 1M à 18 M) a été étudié. Les résultats spectrophotométriques montrent que la stabilité de Tc(VII) dépend de la concentration de l'acide. En absence d'irradiation, Tc(VII) est initialement présent sous la forme pertechnétique TcO_4^- en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 < 9 \text{ M}$. Cependant, un changement structural est aperçu à partir de la concentration 9 M en H_2SO_4 contribuant ainsi à la formation de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. La protonation devient complète dès 12 M de H_2SO_4 . [Poineau-2010] En présence de rayonnement α , le comportement de ces deux espèces est différent. Les spectres d'absorption UV-visibles enregistrés sous irradiation montrent que TcO_4^- reste stable même pour des fortes doses appliquées sur la cible. En revanche, le changement spectral de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ainsi que les dosages manganimétriques réalisés prouvent que Tc(VII) est réduit sous l'impact des rayonnements α . Ceci est conforme avec le fait que le pouvoir d'oxydation de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ est plus élevé que celui de TcO_4^- . En se basant sur les données spectrophotométriques évoquées dans la littérature, nous avons démontré la formation du produit SO_2 sous irradiation de H_2SO_4 qui est un réducteur fort de Tc(VII). Afin de mieux appréhender les mécanismes de réduction radiolytique de Tc(VII), nous avons effectué une étude quantitative spécifique pour les solutions de Tc préparées dans H_2SO_4 13 M et 18 M. Les résultats issus de cette étude prouvent que la différence dans le comportement de Tc sous irradiation en fonction de l'acidité ne dépend pas uniquement de la structure initialement stabilisée dans la solution mais aussi de la nature et des proportions des produits de radiolyse formés. Les mesures du produit de radiolyse H_2O_2 effectuées par la méthode de titane montrent que cet oxydant fort n'est formé que dans les mélanges $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-xH}_2\text{O}$ et que dans l'acide concentré (95 %), H_2O_2 est quasi-absent. Ces résultats sont concordants avec l'obtention d'un rendement radiolytique de Tc réduit dans H_2SO_4 13 M plus faible qu'à 18 M. La différence peut être attribuée soit à la réoxydation directe de Tc(V) en Tc(VII) par H_2O_2 soit par des réactions intermédiaires entre H_2O_2 et SO_2 susceptibles de réduire Tc.

IV.3. Comparaison entre le comportement de Tc(VII) en milieu H_2SO_4 et HTFMS sous irradiation α

Dans cette partie, nous allons expliquer les similarités et les différences dans le comportement de Tc dans l'acide sulfurique et triflique sous irradiation. Pour mieux faciliter cette comparaison, nous avons rassemblé tous les résultats de spéciation de Tc obtenus dans ces deux milieux en absence puis en présence de rayonnements α dans le tableau récapitulatif suivant :

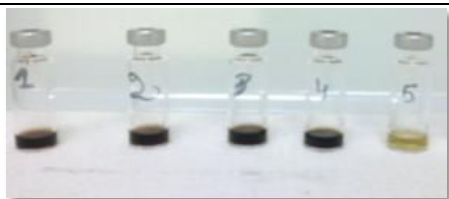

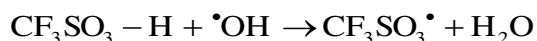
<u>Milieu CF₃SO₃H</u>			<u>Milieu H₂SO₄</u>	
En absence d'irradiation				
Réduction entre 4 M et 9 M de HTFMS qui dépend de la concentration de Tc.		Formation de Tc ^(VII) O ₃ (OH)(H ₂ O) ₂	Stabilité de TcO ₄ ⁻ dans H ₂ SO ₄ <9 M	Formation de Tc ^(VII) O ₃ (OH)(H ₂ O) ₂
En présence de rayonnements α				
				
Réduction de Tc(VII) sur toute la gamme de concentrations 4M- 11,15 M			H ₂ SO ₄ < 9M	H ₂ SO ₄ ≥9M
HTFMS 4M-8M Espèces de Tc(IV) polymère	HTFMS 9 M Mélange d'espèces de Tc(IV) polymère et Tc(V) monomère	HTFMS 11,15 M Tc(V) monomère	Stabilité de TcO ₄ ⁻ quelque soit la dose d'irradiation	Réduction de Tc ^(VII) O ₃ (OH)(H ₂ O) ₂ en Tc(V) monomère

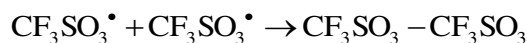
Tableau IV. 6. Comparaison des résultats de la radiolyse α des solutions de Tc(VII) préparées dans HTFMS et H_2SO_4 .

De façon générale, il est clair d'après ce qui précède que le Tc heptavalent est beaucoup plus stable dans les mélanges $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-xH}_2\text{O}$ sous irradiation α que dans les solutions aqueuses de HTFMS bien que les deux acides présentent un groupement sulfonyle. Cette différence s'explique par les propriétés qui distinguent chaque milieu. En effet, l'acide trifluorométhanesulfonique est un acide organique qui présente le groupement fonctionnel trifluorométhyle $-\text{CF}_3$ ce qui le distingue de l'acide sulfurique qui est un acide inorganique. La radiolyse des mélanges H_2O -acide génère principalement les radicaux issus de la radiolyse de l'eau et de l'acide. Le radical hydroxyle qui est extrêmement oxydant est le plus active des espèces provenant de la radiolyse de l'eau. Cependant, cette espèce radicalaire devient très

réactive vis-à-vis des systèmes organiques ce qui permet d'atténuer son effet oxydatif sur le technétium irradié. L'acide triflique est ainsi considéré comme un capteur de $\bullet\text{OH}$:



Le radical $\text{H}\bullet$ peut également modifier la liaison chimique de la molécule organique et produire des pontages par formation de dimères : $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{H}\bullet \rightarrow \text{CF}_3\text{SO}_3\bullet + \text{H}_2$



La rupture homolytique de la liaison C-S induit la formation des radicaux $\text{CF}_3\bullet$ qui sont fortement réducteurs (potentiel réducteur de l'ordre de -1,8 V) et qui viennent s'ajouter aux réducteurs sulfurés formés par radiolyse α de l'acide.

A l'inverse de l'acide triflique, l'acide sulfurique n'est pas un capteur de $\bullet\text{OH}$. Par conséquent, les radicaux hydroxyles dans les mélanges $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--}x\text{H}_2\text{O}$ sont plus réactifs vis-à-vis du technétium.

Contrairement aux solutions aqueuses d'acide, le comportement de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ dans HTFMS (+98%) et H_2SO_4 (18 M) semble identique.

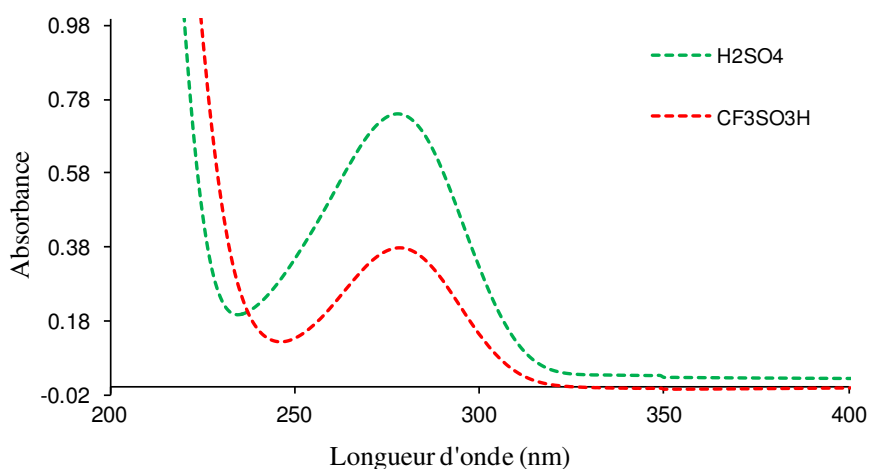


Figure IV. 25. Spectres UV des acides HTFMS et H_2SO_4 irradiés en α .

Les similarités des spectres d'absorption UV-visibles avant et après irradiation suggèrent que le processus de réduction radiolytique soit le même. La figure IV.25 montre que la bande d'absorption formée à l'issue de l'irradiation α de H_2SO_4 vers 279 nm coïncide avec celle de HTFMS irradié dans les mêmes conditions. Comme nous venons d'expliquer précédemment, cette absorption est attribuée à la formation radiolytique de $\text{SO}_{2(\text{aq})}$. On en déduit que le SO_2 est le réducteur en commun de Tc dans les deux milieux.

La réduction chimique de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ par le méthanol contribue à la formation de complexes sulfatés de Tc(V) monomères $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]$ et $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3\text{OH}]^-$. [Poineau-2013] Etant donné que les spectres UV-visibles de ces espèces sont similaires à ceux enregistrés lors de la radiolyse de Tc(VII) dans HTFMS et H_2SO_4 concentrés, on présume que les espèces issues de la radiolyse α de Tc sont aussi des complexes monomères de Tc(V). Selon le milieu irradié, ces complexes sont soit des triflates ou bien des sulfates. La détermination structurale des espèces radiolytiques de Tc par spectroscopie d'absorption X (SAX) fera l'objet du dernier chapitre présenté dans ce travail.

Chapitre V

Réduction chimique de Tc(VII) en milieu acide

Chapitre V. Réduction chimique de Tc(VII) en milieu acide

Dans cette partie, nous allons décrire les expériences de réduction chimique de Tc(VII) par SO₂ dans les acides triflique et sulfurique. Pour cela, nous avons effectué plusieurs séries de barbotage du gaz SO₂ pure (99,9 %) dans des solutions de Tc ($5,11 \times 10^{-3}$ M) préparées en fonction de la nature de l'acide et de sa concentration (Annexe I). Le choix de SO₂ s'est basé sur le fait que ce réducteur est produit sous irradiation α de H₂SO₄ et HTFMS. On s'attend ainsi à ce que les résultats de réduction chimique et radiolytique soient similaires. Nous commencerons tout d'abord par présenter les résultats de barbotage de Tc(VII) dans HTFMS puis H₂SO₄. Une étude de la stabilité des espèces réduites de Tc sous air sera menée par la suite.

V.1. Réduction chimique de Tc(VII) par barbotage de SO_{2(g)} en milieu HTFMS

V.1.1. HTFMS (6 M)

En milieu HTFMS (6M), le spectre d'absorption UV-visible exposé dans la figure V.1 montre que le technétium ($5,11 \times 10^{-3}$ M) reste sous la forme TcO₄⁻ à t=0 du mélange. Après barbotage de l'échantillon avec le gaz pure SO₂, la coloration de la solution passe de l'incolore au marron foncé indiquant ainsi la réduction de Tc(VII).

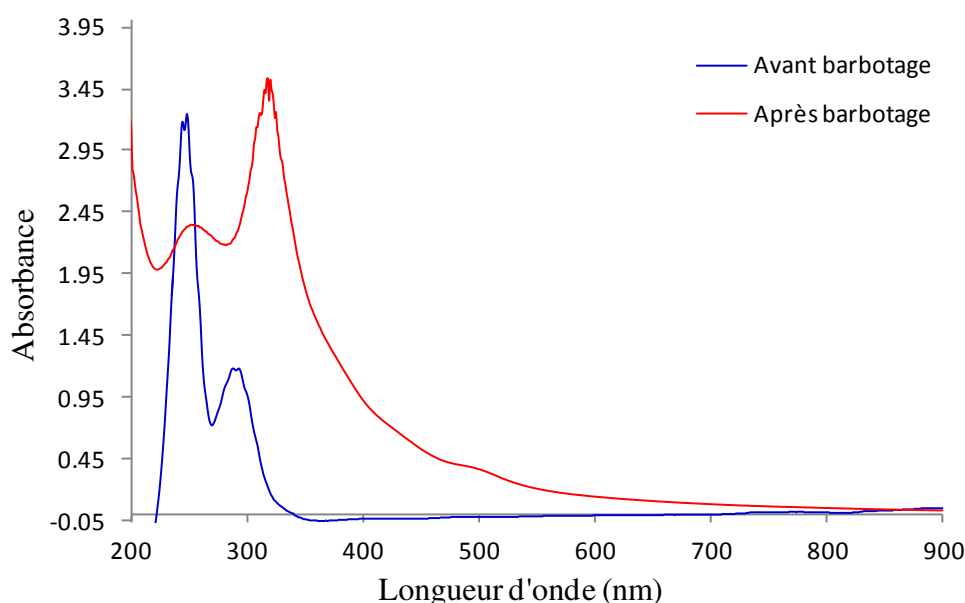


Figure V. 1. Changement du spectre UV-visible de TcO₄⁻ dans HTFMS 6 M après barbotage avec SO_{2(g)} pure, trajet optique = 1 mm.

Les résultats spectrophotométriques viennent confirmer cette observation. Le spectre d'absorption UV-visible présente trois maximas respectivement à 252 nm ($\epsilon = 4593 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

320 nm ($\epsilon = 6886 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 492 nm ($\epsilon = 743 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Le résultat obtenu est similaire aux spectres des solutions irradiées de TcO_4^- dans HTFMS $< 9 \text{ M}$ et qui ont été attribués à la forme polymère $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$.

V.1.2. HTFMS (9 M)

A la concentration 9 M en HTFMS, le technétium se trouve initialement sous la forme protonée $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ caractérisée par une solution de couleur jaune. Les observations notées au cours du barbotage de $\text{SO}_{2(\text{g})}$ montrent que le processus de réduction de Tc passe au moins par deux étapes. Le $\text{Tc}^{(\text{VII})}$ est tout d'abord réduit au $\text{Tc}^{(\text{V})}$ monomère marqué par la coloration verte. Quelques minutes après le barbotage, le changement de la couleur de la solution en marron foncée indique que le Tc a subi une deuxième réduction. Le spectre UV visible présenté dans la figure V.2 comprend quatre bandes caractéristiques ayant des maxima vers 253 nm ($\epsilon = 5536 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 326 nm ($\epsilon = 6368 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 426 nm ($\epsilon = 2575 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 594 nm ($\epsilon = 1055 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). L'augmentation du front d'absorption vers 500 nm est vraisemblablement dû à un chevauchement des bandes d'absorption à 492 nm et 594 nm respectivement assignées aux transitions $\delta \rightarrow \delta^*$ dans les cœurs $\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}$ et Tc-O-Tc linéaire.

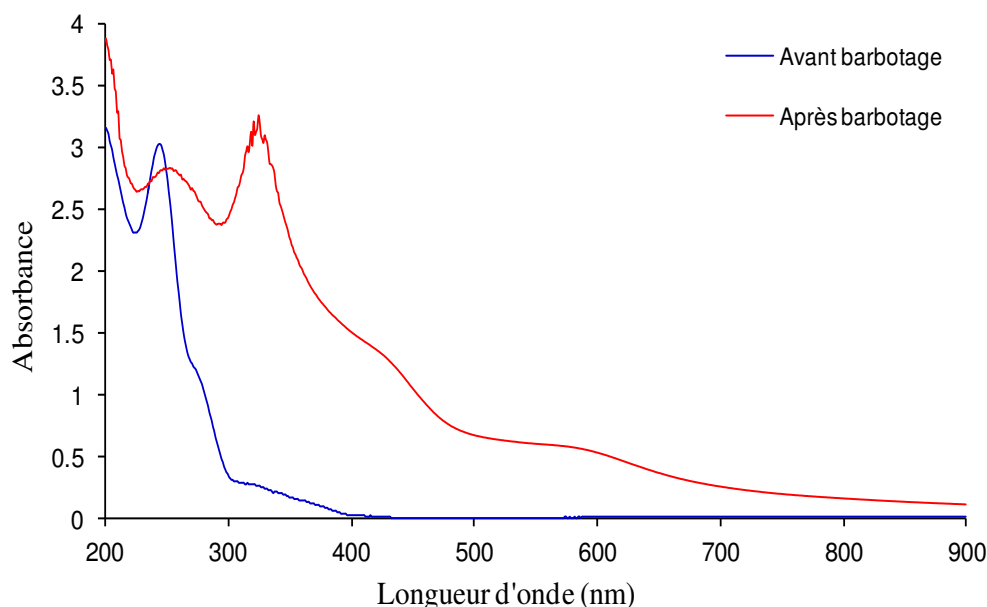


Figure V. 2. Changement du spectre UV-visible de $\text{TcO}_4^- (5,11 \times 10^{-3} \text{ M})$ dans HTFMS 9 M après barbotage avec $\text{SO}_{2(\text{g})}$ pure, trajet optique = 1 mm.

La différence entre les deux spectres d'absorption de Tc réduit par $\text{SO}_{2(\text{g})}$ dans l'acide triflique à 6 M et à 9 M implique sans doute un changement structural de ou des espèces formées dans

chaque cas.

D'après les figures, on peut tirer la conclusion suivante : plus la concentration en HTFMS est élevée, plus la structure de cœur linéaire $[\text{Tc-O-Tc}]$ devient prédominante par rapport à la structure coudée $[\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}]$. Par conséquent, la polymérisation diminue avec l'acidité.

On signale également que les coefficients d'extinction molaire sont un peu plus élevés que ceux trouvés en absence de réducteur chimique. Ceci est probablement dû au fait que la réduction de Tc par les produits de dégradation thermique de l'acide n'est pas une réaction totale.

En se basant sur les résultats décrits précédemment, on peut proposer le schéma V.1 de réduction:

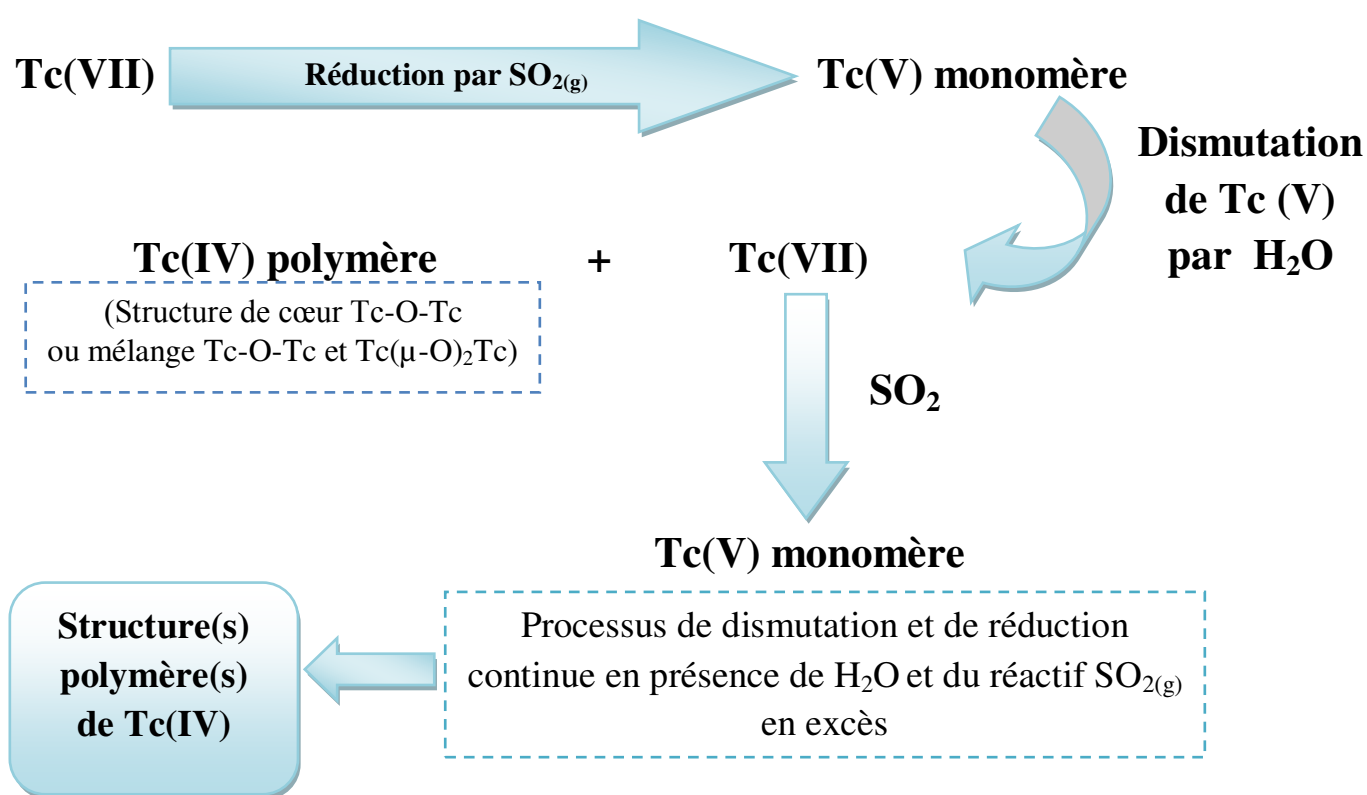


Schéma V.1. Etapes de réduction chimique de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ dans HTFMS (9 M) par barbotage avec le gaz SO_2 ajouté en excès dans la solution.

V.1.3. HTFMS (11,15 M)

V.1.3.1. Résultats de bullage avec $\text{SO}_{2(\text{g})}$

Nous avons vu dans le troisième chapitre qu'en absence de réducteur, l'état d'oxydation VII de Tc est relativement stable dans l'acide triflique concentré (+98%) mais que l'ion pertechnétate

est protoné en $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ (solution jaune). Le barbotage induit un changement de couleur de la solution vers le bleu verdâtre et aussi un changement spectral présenté dans la figure V.3.

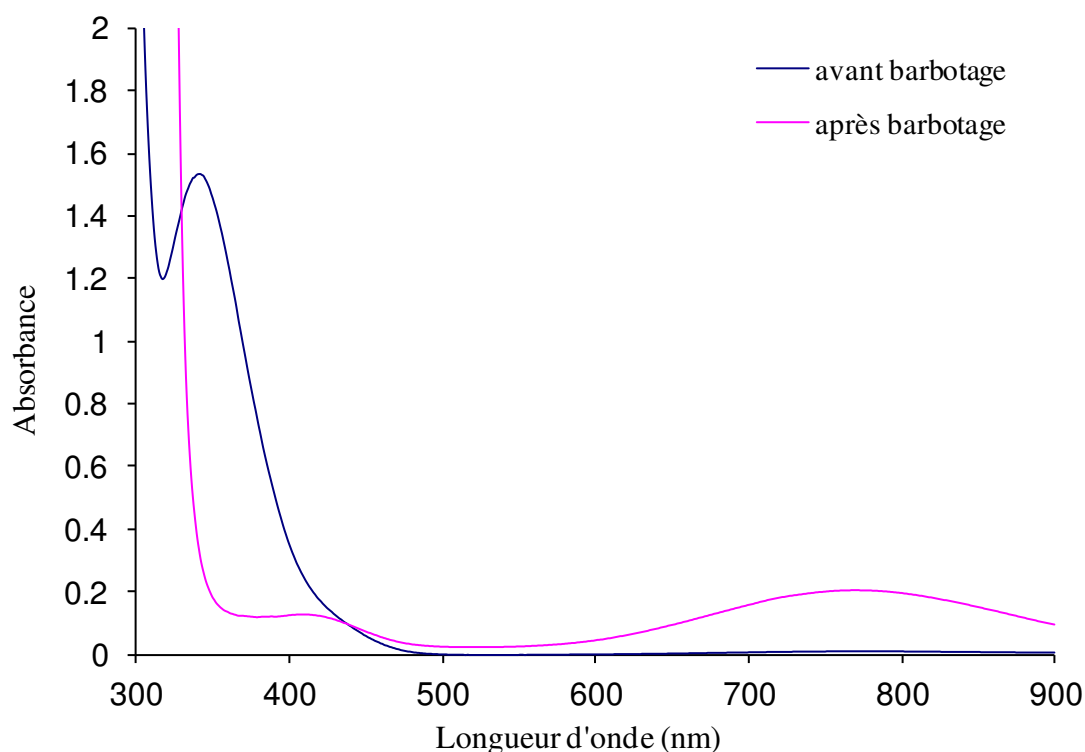


Figure V. 3. Changement du spectre UV-visible de TcO_4^- ($5,11 \times 10^{-3} \text{ M}$) dans HTFMS 11,15 M après barbotage avec $\text{SO}_2(\text{g})$ pure, trajet optique = 1 cm.

Dans le domaine de longueurs d'onde 300 nm-900nm, le spectre UV-visible de la solution de Tc barbotée présente principalement deux bandes d'absorption larges respectivement à 410 nm ($\epsilon = 25 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 769 ($\epsilon = 41 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Par analogie avec le spectre d'absorption associé aux espèces $[\text{Tc}^{(\text{V})}\text{O}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]$ et $[\text{Tc}^{(\text{V})}\text{O}(\text{HSO}_4)_3\text{OH}]^-$ formés par réduction chimique de Tc(VII) en milieu sulfurique 13 M, l'espèce réduite obtenue est probablement un complexe triflate monomère de Tc (V).

V.1.3.2. Effet de la dilution avec de l'eau

Afin de confirmer la formation de Tc (V) par barbotage avec $\text{SO}_2(\text{g})$, nous avons procédé à une dilution dans l'eau de la solution préparée. En présence d'eau, le technétium pentavalent devrait être instable et a tendance à se dismuter en Tc(VII) et Tc(IV).

Les résultats de dilution présentés dans la figure V.4 montrent tout d'abord que Tc(V) n'est pas stable après dilution. Le pic d'absorption à 317 nm ainsi que la bande large vers 500 nm correspondent à la partie de Tc réduit au degré IV sous la forme polymère $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$. L'augmentation de l'absorbance vers $244 \pm 10 \text{ nm}$ correspond à une superposition entre la

première bande assignée à TcO_4^- ($\lambda=244$ nm) et celle du Tc(IV) polymère ($\lambda=250$ nm).

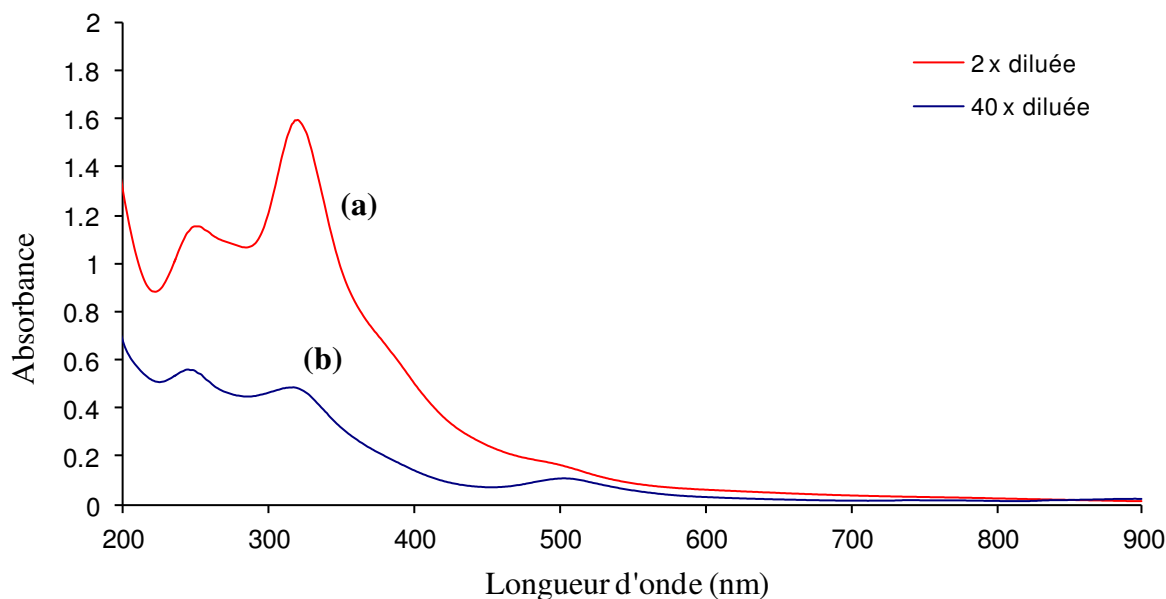


Figure V. 4. Spectres UV-visibles de dilution dans l'eau de Tc(V) ($5,11 \times 10^{-3}$ M) réduit par $\text{SO}_2(\text{g})$ en milieu HTFMS 11,15 M, (a) Solution de Tc(V) diluée deux fois et trajet optique = 1 mm ; (b) Solution de Tc(V) diluée quarante fois et trajet optique = 1 cm.

Les observations notées lors de la dilution montrent que la couleur de la solution vire au jaune brun puis au rose en augmentant la quantité d'eau ajouté. Ce changement de couleur est probablement lié à la variation des proportions de Tc(VII) et Tc(IV) formés par disproportionation de Tc(V) . Les spectres UV-visibles présentés dans la figure montrent que les rapports entre les absorbances des différents pics sont étroitement liés au taux de dilution de Tc(V) . On conclut que la fraction du Tc réoxydé est d'autant plus importante que le facteur de dilution est élevé.

V.1.3.3. Effet de l'hygroscopicité de HTFMS

L'étude de la stabilité de Tc(V) dans HTFMS (11,15 M) en conditions aérées révèle un changement de couleur vers le marron foncé de la partie supérieure de la solution qui est en contact avec l'air. Les variations observées au sein de la solution ainsi que les résultats spectrophotométriques sont décrits dans la figure V.5. Le spectre UV-visible associé à la fraction modifiée correspond à un mélange de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$ et $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$. La surface de la solution de Tc(V) qui est en équilibre avec l'air subit une dismutation en Tc(IV) et Tc(VII) . Ceci peut tout simplement être expliqué par l'hygroscopicité de HTFMS.

En effet, l'acide trifluorométhanesulfonique est un acide organique fortement hygroscopique. Autrement dit, il a tendance à absorber l'humidité de l'air soit par absorption ou par adsorption.

Par conséquent, cette perméabilité à la vapeur d'eau entraîne une dilution partielle de la solution ce qui conduit par la suite à la dismutation du technétium pentavalent connu par son instabilité en solution aqueuse.

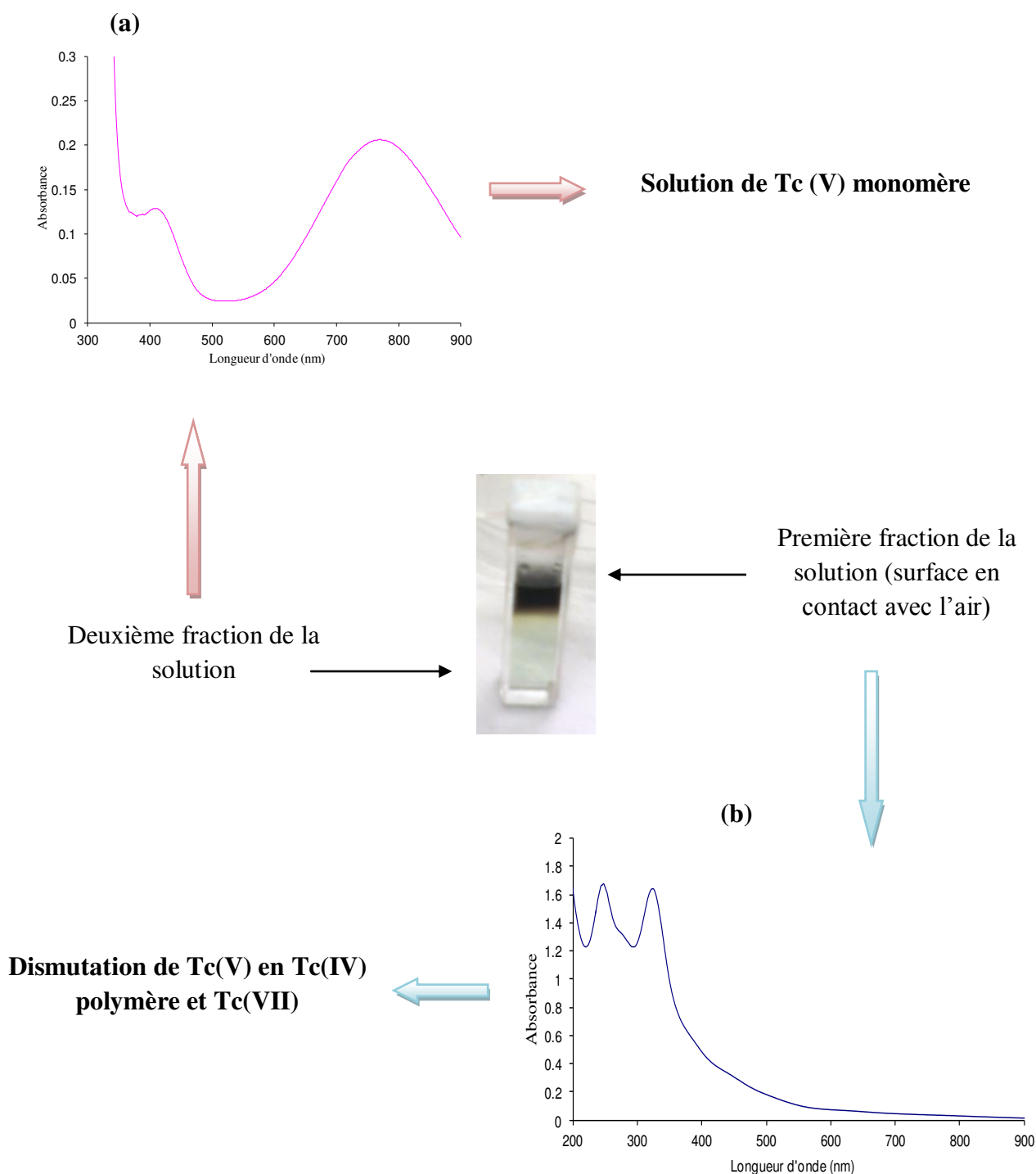


Figure V. 5. Changement de la couleur et du spectre UV-visible de la solution Tc ($5,11 \times 10^{-3}$ M) barbotée avec $\text{SO}_2(\text{g})$ à la surface, (a) trajet optique = 1cm, (b) trajet optique = 1 mm.

V.1.4. Conclusions

La réduction chimique de Tc(VII) dans l'acide triflique par $\text{SO}_{2(g)}$ vient d'être étudiée. Les résultats spectrophotométriques obtenus montrent que $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$, stabilisé dans HTFMS à des concentrations inférieures à 9 M, est réduit en Tc(IV) polymère. La structure linéaire Tc-O-Tc devient favorable par rapport à la structure coudée $\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}$ quand l'acidité augmente. Dans HTFMS concentré (+98%), $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ est réduit au degré V sous la forme d'un complexe monomère. Ces résultats sont similaires à ceux provenant de la réduction radiolytique de Tc dans le même milieu par les particules α ce qui est tout à fait cohérent avec l'hypothèse que SO_2 produit par radiolyse α de HTFMS est responsable de la réduction de Tc(VII).

V.2. Réduction chimique de Tc(VII) par barbotage du $\text{SO}_{2(g)}$ en milieu H_2SO_4

Les mêmes expériences de barbotage réalisées en milieu HTFMS ont été reproduites dans l'acide sulfurique aux concentrations 13 M et 18 M. Les résultats obtenus seront par la suite comparés aux réductions radiolytiques de Tc(VII) réalisées à ces deux acidités. On doit rappeler que le technétium existe initialement sous la forme protonée $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ en milieu sulfurique fortement concentré (≥ 12 M).

V.2.1. H_2SO_4 (13 M)

V.2.1.1 Résultats de bullage avec $\text{SO}_{2(g)}$

La couleur de la solution de Tc(VII) préparée en milieu H_2SO_4 13 M vire au bleu après barbotage de $\text{SO}_{2(g)}$. Les résultats spectrophotométriques associés à cette expérience sont exposés dans la figure V.6.

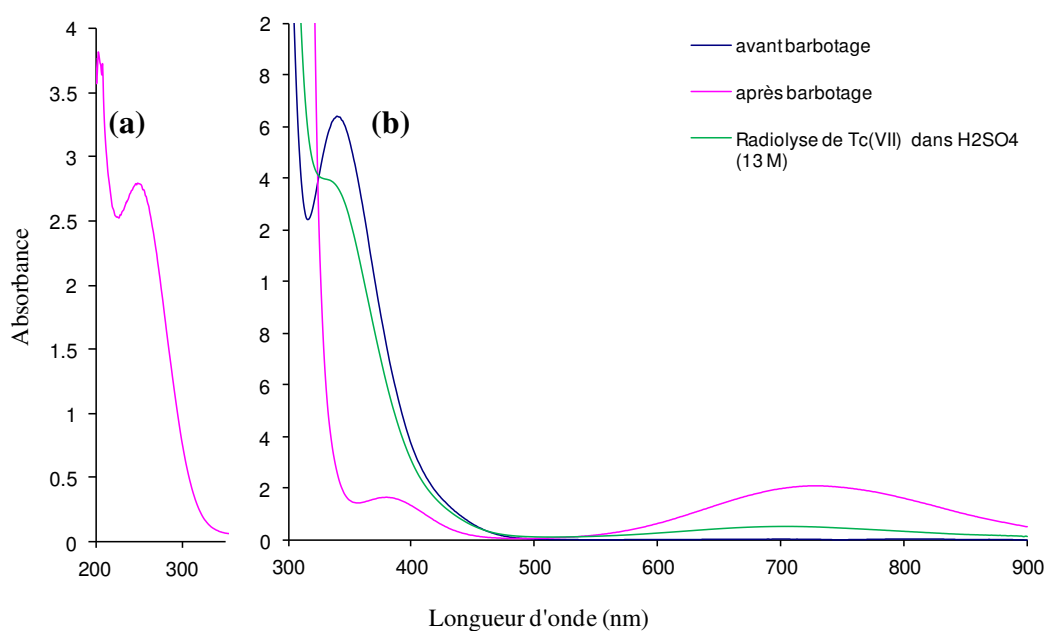


Figure V. 6. Spectres d'absorption UV-visible de la solution de Tc ($5,11 \times 10^{-3}$ M) avant et après barbotage du gaz $\text{SO}_2(\text{g})$ pure : comparaison avec le spectre de radiolyse de Tc(VII) dans H_2SO_4 (13 M), avec (a) trajet optique = 1 mm, (b) trajet optique = 1 cm.

Le spectre UV-visible présente trois maxima à 248 nm ($\epsilon = 5474 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 380 nm ($\epsilon = 33 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 728 nm ($\epsilon = 42 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) relatifs au complexe sulfaté de Tc(V) monomère. La comparaison entre la réduction chimique et radiolytique de Tc(VII) dans H_2SO_4 13 M montre une certaine différence dans l'allure générale du spectre d'absorption. L'absence de la bande à 380 nm ainsi que la faible absorptivité de la bande large située à 703 nm ($\epsilon = 8,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) vient à l'appui de ce que nous avons avancé précédemment sur l'établissement d'un équilibre entre Tc(VII) et Tc(V) après radiolyse α de la solution de Tc à cette acidité.

V.2.1.2. Effet de la dilution

Similairement au milieu HTFMS (+98%) 11,15 M, les résultats spectrophotométriques de la dilution de Tc(V) dans l'eau contribue à la formation d'un mélange de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$ et de $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ par réaction de dismutation. La figure V.7 décrit l'évolution de ce mélange en fonction du facteur de dilution. La dépendance du rapport Tc(VII)/Tc(IV) au taux de dilution se manifeste par la variation des rapports des absorbances entre les deux bandes à 244 nm et 320 nm.

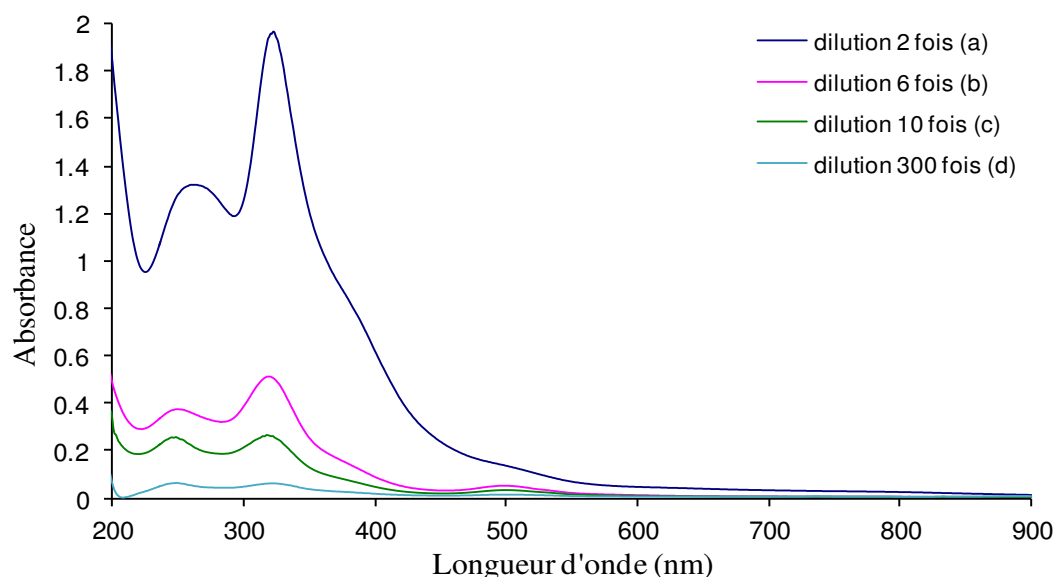


Figure V. 7. Spectres UV-visibles de dilution dans l'eau de Tc(V) ($5,11 \times 10^{-3}$ M) réduit par $\text{SO}_{2(g)}$ en milieu H_2SO_4 13 M, (a) et (b) : trajet optique = 1 mm ; (c) et (d) : trajet optique = 1 cm.

V.2.1.3. Réoxydation de Tc(V) sous air dans H_2SO_4 (13 M)

Le comportement de Tc(V) sous air a été étudié par spectroscopie UV-visible dans l'acide sulfurique 13 M. Les spectres d'absorption enregistrés en fonction du temps révèlent l'instabilité de Tc(V) sous air. La figure V.8 montre que la bande située vers 380 nm est shiftée vers 400 nm et que son absorbance augmente en fonction du temps. Ce changement visualisé est accompagné de l'apparition d'une nouvelle bande large vers 536 nm de très faible absorbance. Quant à la bande d'absorption présentant un maximum à 729 nm, elle est décalée vers les longueurs d'onde plus basses et ce décalage augmente en fonction du temps.

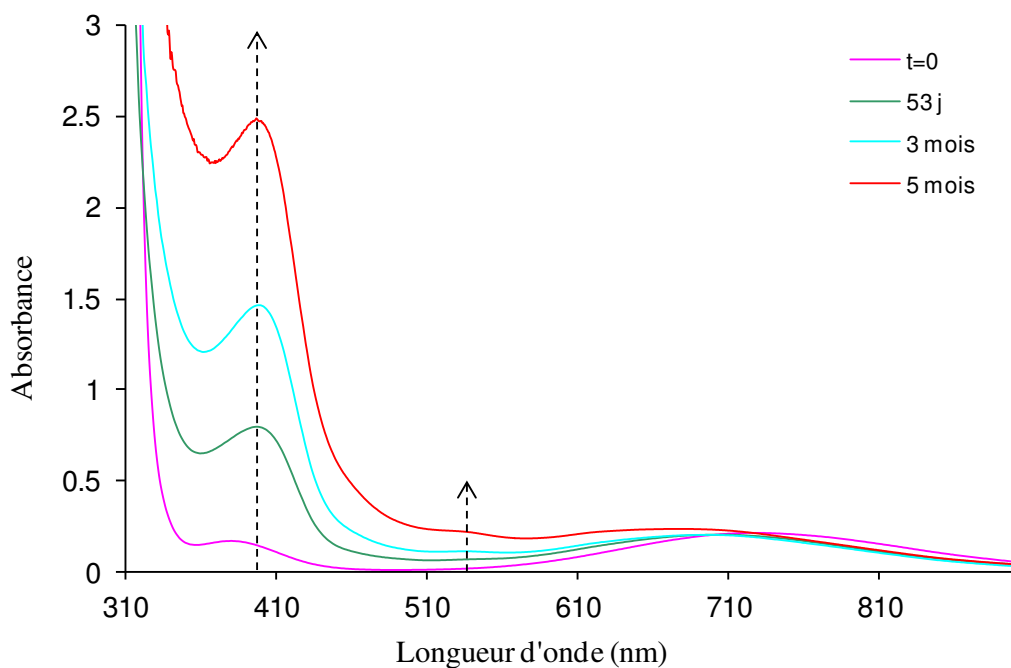


Figure V. 8. Spectres UV-visibles de Tc(V) réoxydé sous air dans H_2SO_4 (13 M), trajet optique = 1 cm.

V.2.2. H_2SO_4 (18 M)

V.2.2.1. Résultats de bullage avec $\text{SO}_{2(g)}$

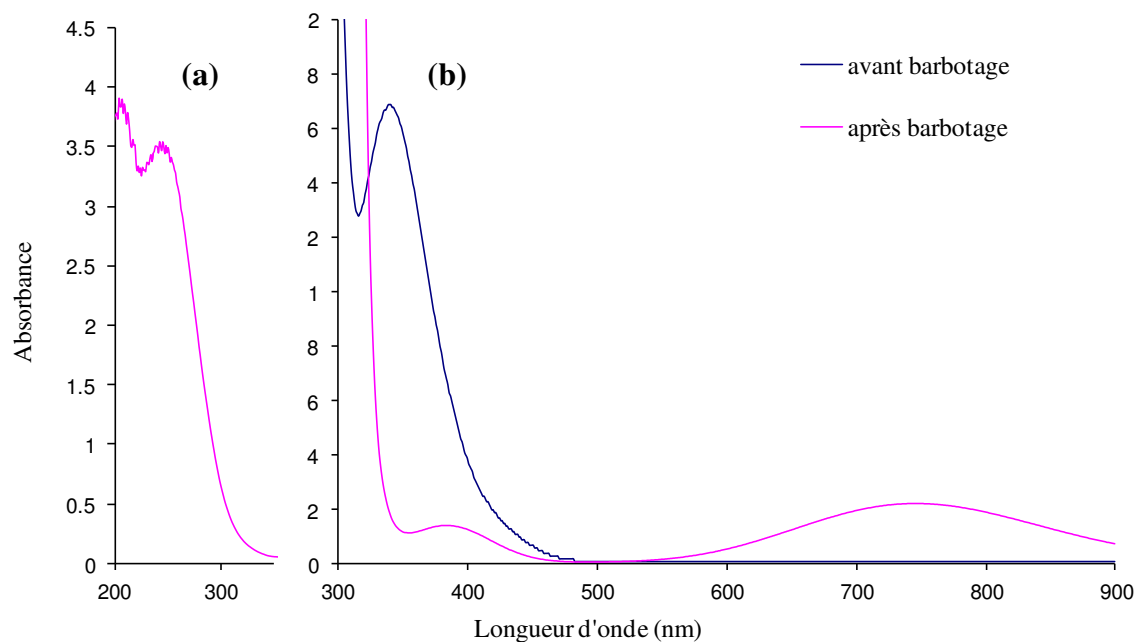


Figure V. 9. Spectres UV-Visibles de Tc($5,198 \times 10^{-3}\text{M}$) avec SO_2 en milieu H_2SO_4 (18 M) avant et après barbotage du gaz $\text{SO}_{2(g)}$ pure, (a) trajet optique = 1 mm, (b) trajet optique = 1 cm.

Le bullage de $\text{SO}_{2(g)}$ dans une solution de Tc(VII) préparée dans H_2SO_4 (18 M) conduit également à la formation d'un complexe de Tc(V) monomère. Le spectre UV-visible associé à cette espèce présente trois maxima à 248 nm ($\epsilon = 6822 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure V.9.a), 380 nm ($\epsilon = 28 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 746 nm ($\epsilon = 43 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure V.9.b). Comme nous le remarquons, la deuxième bande d'absorption est shiftée en passant de 13 M vers 18 M de H_2SO_4 .

V.2.2.2. Effet de la dilution

Les résultats de dilution dans l'eau de Tc(V) initialement préparé dans H_2SO_4 (18 M) sont présentés dans la figure V.10. Similairement au processus de dismutation de Tc(V) dans H_2SO_4 (13 M), la dépendance du rapport Tc(VII)/Tc(IV) au taux de dilution se manifeste par la variation des rapports des absorbances entre les deux bandes à 244 nm et 320 nm.

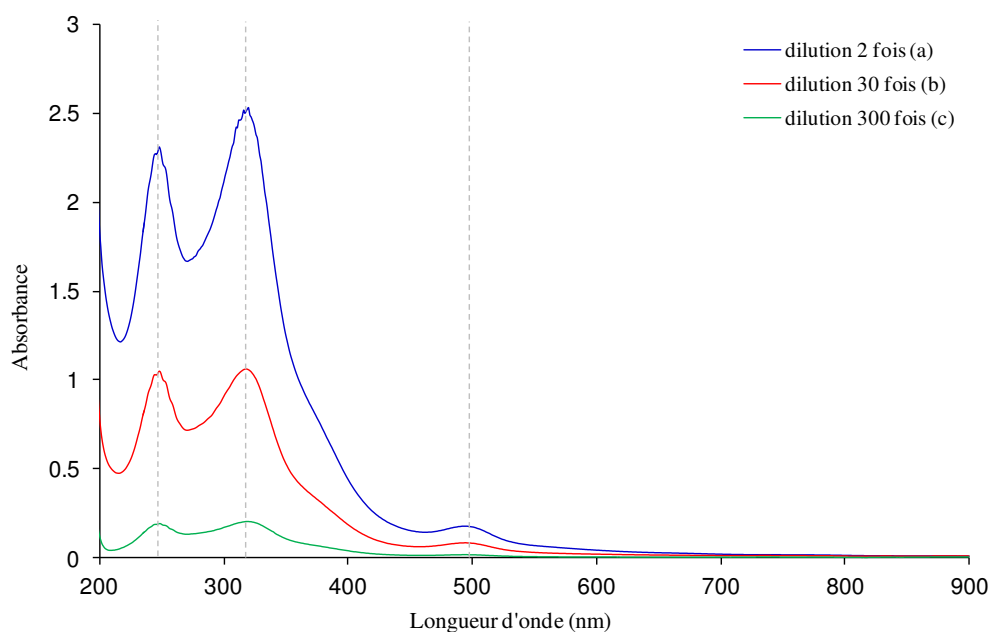


Figure V. 10. Spectres UV-visibles de dilution dans l'eau de Tc(V) ($5,198 \times 10^{-3} \text{ M}$) réduit par $\text{SO}_{2(g)}$ en milieu H_2SO_4 13 M, (a) : trajet optique = 1 mm ; (b) et (c) : trajet optique = 1 cm.

V.2.2.3. Réoxydation de Tc(V) sous air dans H_2SO_4 (18 M)

D'après la figure présentée V.11, le Tc(V) dans H_2SO_4 (18 M) suit la même évolution sous air que dans H_2SO_4 (13 M).

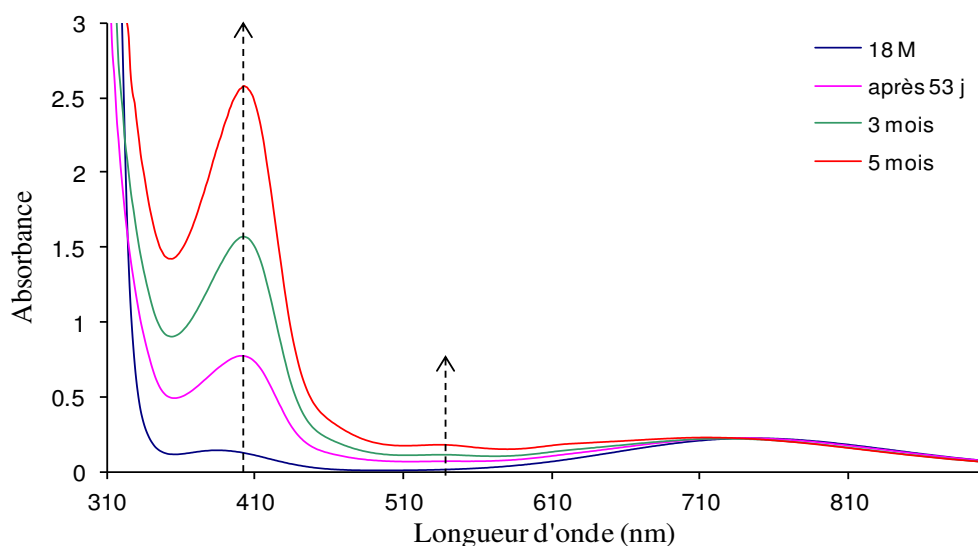


Figure V. 11. Spectres UV-visibles de Tc(V) réoxydé sous air dans H_2SO_4 (18 M), trajet optique = 1 cm.

Afin de mieux suivre la réoxydation sous air de Tc(V) aux deux concentrations 13 M et 18 M de H_2SO_4 , nous avons présenté sur le même graphe les absorbances de la bande commune aux deux située à 400 nm évoluant en fonction du temps (Figure V.12).

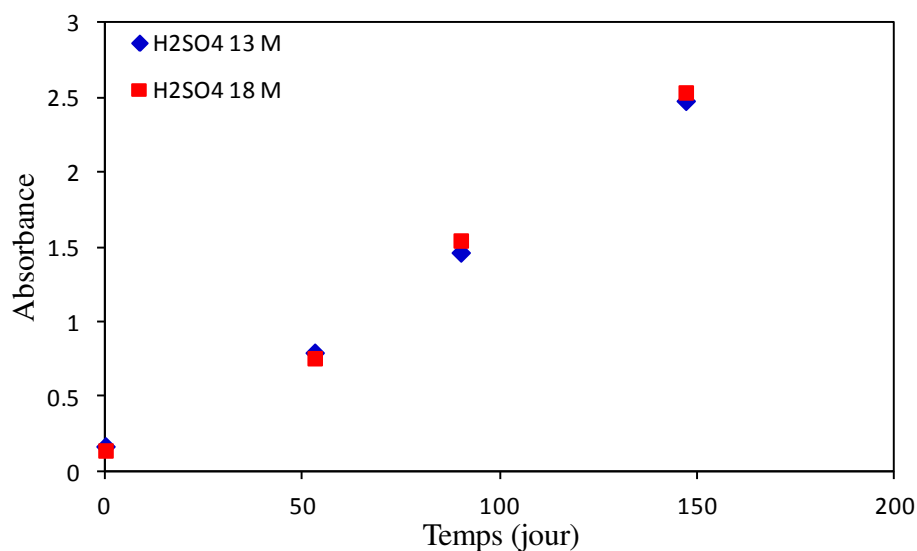


Figure V. 12. Comparaison de l'absorbance des échantillons de Tc(V) à 400 nm oxydée sous air en fonction du temps.

D'après la figure présentée ci-dessus, on remarque tout d'abord que l'augmentation de l'absorbance à 400 nm suit une loi linéaire. Cinétiquement parlant, la réaction de réoxydation de Tc(V) sous air est une réaction d'ordre zéro. C'est-à-dire que la pente du tracé de la concentration en fonction du temps correspond à la constante cinétique de la réaction d'oxydation de Tc(V).

Par application de la loi de Beer-Lambert, on en déduit que la constante de vitesse est égale à $\frac{1,52 \times 10^{-8}}{\epsilon_{(\lambda=400 \text{ nm})}} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

V.3. Conclusions et discussions

La réduction de TcO_4^- et de sa forme protonée $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ par bullage de gaz SO_2 pure a été étudiée en milieu HTFMS et H_2SO_4 . Les résultats obtenus montrent que Tc(VII) est réduit au degré d'oxydation IV ou V selon la nature de l'acide et sa concentration.

En milieu HTFMS concentré (11,15 %), le technétium ($\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$) est initialement réduit au degré V. Le spectre d'absorption UV-visible est conforme avec un complexe monomère de Tc. L'absorption de l'humidité de l'air par le caractère fortement hygroscopique de HTFMS et la dilution dans l'eau de l'espèce réduite conduisent tous les deux à la dismutation de Tc(V) en Tc(IV) polymère et Tc(VII) . Dans les mélanges HTFMS- $x\text{H}_2\text{O}$, les formes polymères de Tc(IV) sont stabilisées. Du moment que ces expériences sont réalisées dans les mêmes conditions de réduction et que seulement la concentration en HTFMS est variable, on peut conclure que la formation de $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ est due à la dismutation de l'espèce Tc(V) . Le technétium réoxydé en Tc(VII) est de nouveau réduit par l'excès de SO_2 présent dans la solution. A la fin de ce processus, on obtient des solutions stables de Tc(IV) polymère de couleurs marron-bruns. La dilution de ces échantillons avec l'eau ne contribue à aucun changement dans le spectre UV-visible ce qui confirme l'absence de Tc(V) dans la solution finale de barbotage. En conséquence, la réduction chimique de TcO_4^- en $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$ dans HTFMS $\leq 9 \text{ M}$ par SO_2 est totale.

En milieu H_2SO_4 relativement concentré ($\geq 13 \text{ M}$), les spectres d'absorption UV-visibles induites par la réduction de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ avec $\text{SO}_{2(\text{g})}$ sont similaires au spectre de Tc(V) obtenu dans HTFMS (11,15 M). Après réduction, un changement de couleur du jaune au bleu est observé. La dismutation de ces espèces en Tc(IV) et Tc(VII) confirme de nouveau la formation du technétium pentavalent caractérisé par les deux bandes d'absorption situées vers 380 nm et $730 \pm 20 \text{ nm}$. Les spectres de Tc(V) obtenus dans HTFMS et H_2SO_4 sont représentés dans la figure V.13. On remarque que l'allure générale de ces spectres est identique quelque soit la nature du milieu.

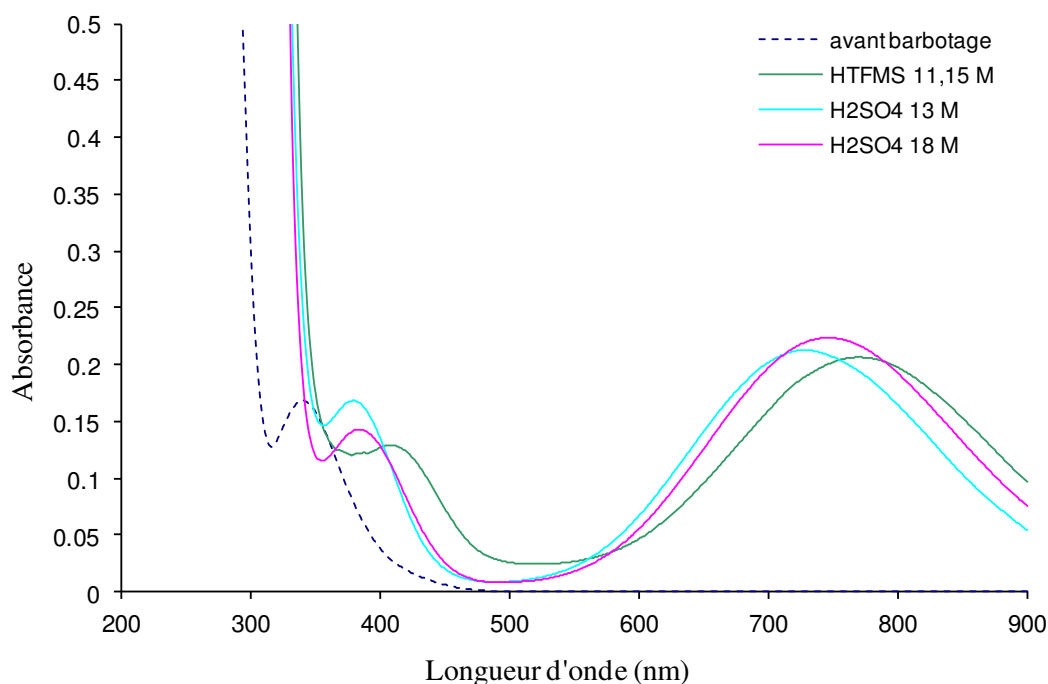


Figure V. 13. Comparaison des spectres UV-visibles de Tc(V) obtenus par réduction chimique de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ ($5,11 \times 10^{-3}$ M) avec $\text{SO}_{2(\text{g})}$ dans les acides triflique et sulfurique, trajet optique = 1 cm. Le spectre en pointillé correspond à l'espèce $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ avant barbotage.

En revanche, une variation des maxima est visualisée en fonction de la nature du milieu et de l'acidité. Concernant les déplacements des bandes d'absorption dus au changement du milieu, elles peuvent être associées à la nature du ligand comme nous l'avons précédemment expliqué. Quant au changement du pH, la baisse de la concentration de H_2SO_4 entraîne une augmentation de la polarité du milieu. D'après les spectres de Tc barboté dans H_2SO_4 , ceci contribue à un effet hypsochrome (λ_{max} décroît) révélant ainsi l'existence d'une transition de type $n \rightarrow \pi^*$.

Revenons sur les expériences de radiolyse, le comportement de Tc(VII) sous irradiation α et les résultats de la réduction chimique par $\text{SO}_{2(\text{g})}$ présentent certaines similarités. La superposition de la bande d'absorption ($\lambda_{\text{max}} = 279$ nm) de l'acide irradié avec l'acide barboté que se soit pour HTFMS ou bien H_2SO_4 confirme que SO_2 est le produit radiolytique réducteur de Tc. Les différences qui existent entre les absorptivités des bandes formées peuvent s'expliquer par la présence de produits de radiolyse oxydants qui peuvent perturber le processus de réduction. Par exemple, dans les systèmes $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-xH}_2\text{O}$ irradiés, nous avons mis en évidence la formation de H_2O_2 qui est un fort oxydant de SO_2 .

Chapitre VI

Spéciation du technétium en milieu acide par spectroscopie d'absorption X

Chapitre VI. Spéciation du technétium en milieu acide par spectroscopie d'absorption X

Dans cette partie, nous aborderons tout d'abord l'étude des seuils d'absorption des spectres XANES associés aux espèces de Tc réduit dans les acides triflique et sulfurique. Nous exploiterons par la suite leurs spectres EXAFS associés afin de dégager les structures locales autour du Tc les plus envisageables.

VI.1. Détermination des degrés d'oxydation formels du technétium radiolytiquement réduit dans H_2SO_4 et HTFMS par spectroscopie XANES

VI.1.1. Etude du signal XANES de Tc dans HTFMS

Les acquisitions XANES des différentes espèces de Tc réduit radiolytiquement sont présentées dans la figure VI.1. Un ajustement de l'ensemble des spectres a été effectué en utilisant la partie XANES de TcO_4^- comme référence. Le préseuil de l'ion pertechnétate est situé à 21048,5 eV. [Liu-2007] Ce calibrage permettra de comparer les seuils d'absorption de Tc irradié en fonction de l'acidité.

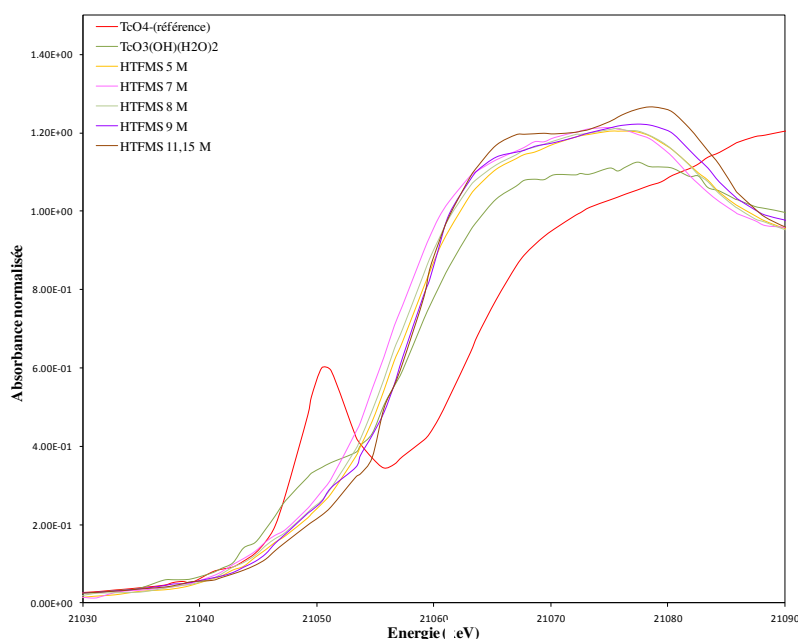


Figure VI. 1. Spectres XANES de Tc réduit sous irradiation α en fonction de la concentration de HTFMS.

L'analyse de la figure VI.1 montre la réduction de Tc (VII) sous irradiation α ainsi que la similitude des spectres XANES de Tc réduit dans HTFMS 5 M, 7 M et 8 M. Les valeurs des seuils d'absorption obtenues (Tableau VI.1) prouvent que le technétium est réduit au même

degré d'oxydation dans cette gamme d'acidité ce qui est tout à fait concordant avec nos résultats présentés dans les chapitres précédents qui confirment la formation de Tc(IV) polymère dans $\text{HTFMS} \leq 8 \text{ M}$. A 9 M de l'acide, le seuil d'absorption est décalé de $\sim 1 \text{ eV}$ par rapport aux seuils mesurés aux acidités plus faibles. Nous observons notamment un très léger préseuil relatif à la présence d'une fraction de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_4^-$. Ces deux constatations sont cohérentes avec la formation d'un mélange d'oxydes de Tc(IV) polymère et Tc(V) monomère. La dismutation de Tc(V) est à l'origine du préseuil observé.

Milieu	Degré d'oxydation	Déplacement du seuil (eV)	Référence
H_2SO_4 (1 M) TcO_4^- (Référence)	VII	0	Ce travail
HTFMS 11,15 M non irradié ($\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$)	VII	-3,21	Ce travail
$\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	IV	-6,75	[Vichot-2002]
$\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$	IV	-6,4	[Vichot-2002]
HTFMS 5 M	IV	-5,92	Ce travail
HTFMS 7 M	IV	-5,37	Ce travail
HTFMS 8 M	IV	-5,37	Ce travail
$[\text{Tc}(\text{ArN})_3]_2\text{Hg}$	V	-4,61	[Almahamid-1995]
HTFMS 9M	IV-V	-4,06	Ce travail
HTFMS 11,15 M	V	-4,34	Ce travail

Tableau VI. 1. Déplacements des seuils d'absorption K de Tc mesurés par rapport à la référence TcO_4^- pour les espèces réduites sous irradiation α à différentes concentrations de HTFMS.

L'augmentation du degré d'oxydation formel de Tc se traduit par le déplacement du seuil d'absorption K vers les plus hautes énergies. D'après les données exposées dans le tableau VI.1, nous remarquons que le déplacement du seuil d'absorption de l'espèce Tc réduit dans HTFMS 5 M est comparable à celui trouvé pour $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$. Cette ressemblance vient s'ajouter à la similarité des spectres d'absorption UV-visibles pour confirmer la réduction de Tc au degré d'oxydation + IV. En milieu HTFMS 11,15 M, le déplacement du seuil d'absorption cohère avec la formation du Tc (V).

Pour un même degré d'oxydation formel, on peut noter un écart dans les valeurs des seuils mesurées. Cette différence provient le plus souvent du changement de la nature du ligand de coordination. En effet, les interactions métal-ligand ont une influence sur la structure électronique de complexes des métaux de transition et donc sur l'énergie du seuil d'absorption.

VI.1.2. Etude du signal XANES de Tc dans H₂SO₄

Les parties XANES des spectres d'absorption des solutions TcO₃(OH)(H₂O)₂ irradiées dans l'acide sulfurique aux concentrations 13 M et 18 M ont été enregistrées (Figure VI.2). Les énergies des seuils d'absorption, données dans le tableau VI.2, montrent que le technétium est réduit sous irradiation- α dans l'acide sulfurique.

En milieu H₂SO₄ 13 M, la partie XANES présente un préseuil positionné à la même énergie que celui de TcO₄⁻. Par conséquent, la solution irradiée contient du Tc(VII). L'énergie du seuil d'absorption correspond à un mélange de Tc(V)/Tc(VII).

A 18 M de H₂SO₄, le spectre XANES ne présente pas de préseuil ce qui indique l'absence de Tc(VII) dans la solution irradiée. Les résultats manganimétriques que nous avons exposés dans le chapitre IV montrent que la variation de la valeur du seuil d'absorption correspond à la formation de Tc(V).

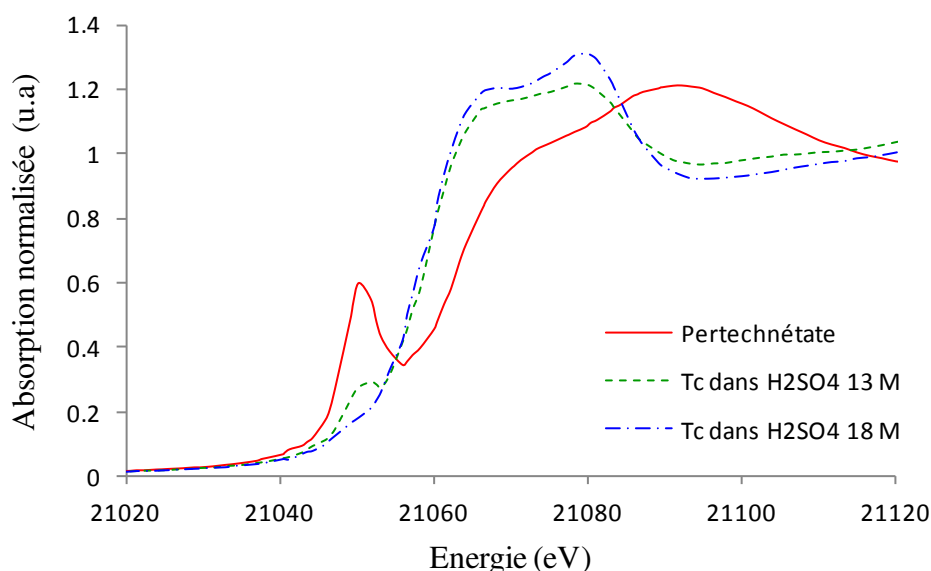


Figure VI. 2. Spectres XANES de Tc réduit sous irradiation α en fonction de la concentration de H₂SO₄.

Echantillons	Degré d'oxydation	Déplacement du seuil (eV)
NH ₄ TcO ₄	VII	0
Tc réduit dans H ₂ SO ₄ 13 M	VI ou mélange de VII et V	-3,3
Tc réduit dans H ₂ SO ₄ 18 M	V	-4

Tableau VI. 2. Déplacements des seuils d'absorption K de Tc par rapport à la référence TcO₄⁻ des composés formés sous irradiation α dans H₂SO₄ 13 M et 18 M.

VI.2. Etude structurale des composés de Tc réduit par radiolyse α en milieu HTFMS: spectroscopie EXAFS

Dans toute la partie qui suit, l'ajustement de la transformée de Fourier (T.F) du signal EXAFS relatif à l'espèce de Tc en question a été effectué sur chaque contribuant en utilisant des filtres puis sur l'ensemble du spectre en utilisant les contributions déjà calculées.

VI.2.1. HTFMS 5 M

Suite à l'identification des différentes contributions pour chaque espèce de Tc, nous avons proposé le complexe [Tc₂O₂(CF₃SO₃)₄(H₂O)₄]⁰ comme modèle pour simuler le spectre EXAFS brut de Tc réduit sous irradiation- α dans HTFMS 5 M.

Les résultats de l'ajustement sont présentés dans la figure VI.3 et le tableau VI.3.

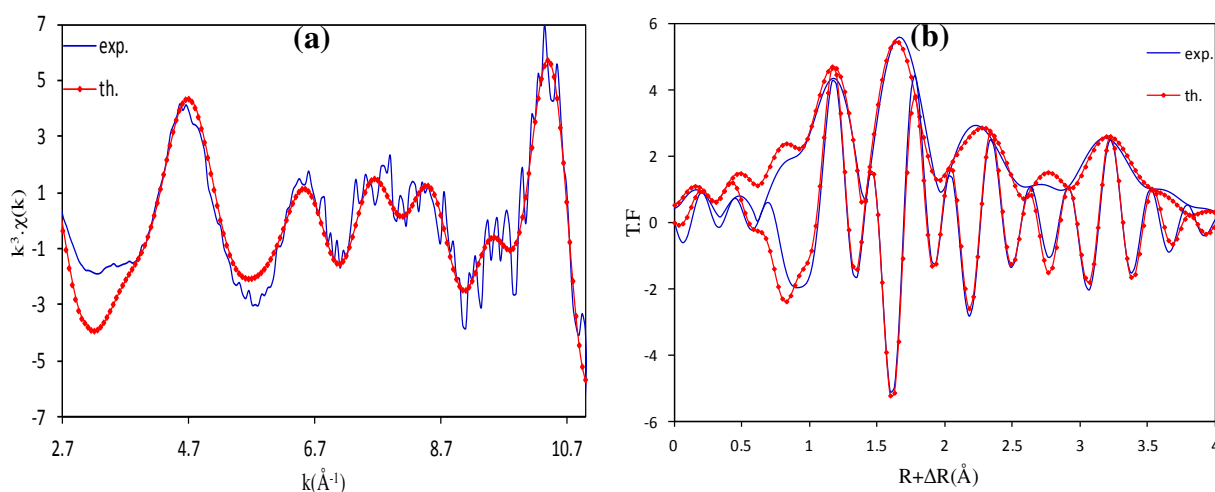


Figure VI. 3. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO₄⁻ sous irradiation- α dans HTFMS (5 M), [Tc]=10⁻² M.

La région de transformation k [2,5 ; 11,7] \AA^{-1} a été déterminée de manière à minimiser au maximum le rapport bruit sur signal dans la transformée de Fourier. A partir de cet intervalle, on peut déduire la résolution sur la distance qui est défini par la relation suivante :

$$\Delta R = \frac{\pi}{2\Delta k} \text{ (\AA)}. \text{ La résolution pour cette expérience est de } 0,18 \text{ \AA}.$$

Liaison	N	R(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	χ^2
Tc-O	2,29	1,81	0,0023	15,44
Tc-O	4,34	2,02	0,0047	
Tc--Tc (μ -O) ₂	0,87	2,81	0,0046	Facteur R
Tc - - S	2,17	3,33	0,0044	0,0009
Tc - - O	6,23	3,81	0,003	

Tableau VI. 3. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (5 M) réduit sous irradiation- α , [Tc] = 10^{-2} M.

N : nombre de voisins à la distance R

σ^2 : facteur de Debye Waller traduisant le désordre structurel

χ^2 : résidu traduisant la qualité de l'ajustement

Les ajustements effectués sur le spectre EXAFS indiquent que la coordinence 6 du technétium à l'état de valence 4 est respectée. L'analyse des deux premières contributions montrent la présence de liaisons Tc-O à deux distances différentes. Les liaisons courtes ont une distance moyenne de $1,81 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ce qui correspond à la structure $[\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}]^{4+}$. Le nombre d'atomes d'oxygène à cette distance ($N = 2$) est caractéristique de la structure élémentaire TcO_2 . Les quatre liaisons Tc-O présentes à la distance moyenne $2,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ sont relatives aux liaisons Tc-OH_2 et $\text{Tc-O-SO}_2\text{-CF}_3$. Malheureusement, la résolution $0,18 \text{ \AA}$ ne permet pas de différencier les deux ligands.

La polymérisation de l'espèce réduite de Tc(IV) visualisée par spectroscopie UV-visible (bande d'absorption au maximum 400 nm) est confirmée par la troisième contribution à $2,81 \text{ \AA}$. Cette distance est assez courte pour une liaison linéaire de type Tc-O-Tc ($3,6 \pm 0,02 \text{ \AA}$). [Poineau-2004] Il s'agit plutôt de la distance Tc--Tc incluse dans la structure cyclique $\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}$.

La quatrième contribution est attribuée à deux atomes de soufre à $3,33 \pm 0,02$ Å. Par conséquent, nous venons de confirmer pour la première fois la complexation du technétium réduit avec les ligands triflates. Ce résultat vient à l'appui des études développées sur la complexation des analogues de Tc par CF_3SO_3^- . Par exemple, une variété de complexes de manganèses a été proposée dans la littérature parmi les quels on peut citer $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OTf})_2$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OTf})_2]_n$ [Riedel-2011], $\text{Mn}(\text{OTf})_2 \cdot 1\text{CH}_3\text{CN}$ [Bryan-1975]. D'autres complexes triflates de molybdène et de rhénium ont été également mis en exergue. [Bryan-1975 ; Kuhns-1988]

La comparaison entre les distances interatomiques déduites par ajustement du spectre EXAFS et celles du modèle théorique est détaillée dans le tableau VI.4.

Structure locale	Liaison	Longueur de la liaison- EXAFS(Å)	Longueur de la liaison DFT(Å)
[Tc ₂ O ₂ (H ₂ O) ₄ (HTFMS) ₄]	Tc-O	1,81	1,75
	Tc-O	2,02	2,02→2,21
	Tc--Tc (μ-O) ₂	2,81	3,05
	Tc--S	3,33	3,23-3,27
	Tc--O	3,81	3,62→3,88

Tableau VI. 4. Comparaison des résultats des ajustements EXAFS avec les données structuraux du modèle théorique [Tc₂O₂(H₂O)₄(HTFMS)₄].

Nous obtenons un bon accord entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques effectués par simulation DFT. En conséquence, on peut proposer la structure [Tc₂O₂(H₂O)₄(HTFMS)₄]⁰ comme produit de réduction radiolytique de TcO₄⁻ dans HTFMS 5 M. En vue des similarités entre les spectres UV-visibles des composés de Tc réduit à différentes concentrations de HTFMS, on peut extrapoler le résultat obtenu en milieu triflique 5 M sur toute la gamme de concentrations inférieure ou égale à 7 M. La structure dimère de ce complexe est représentée en 3 D dans la figure VI.4.

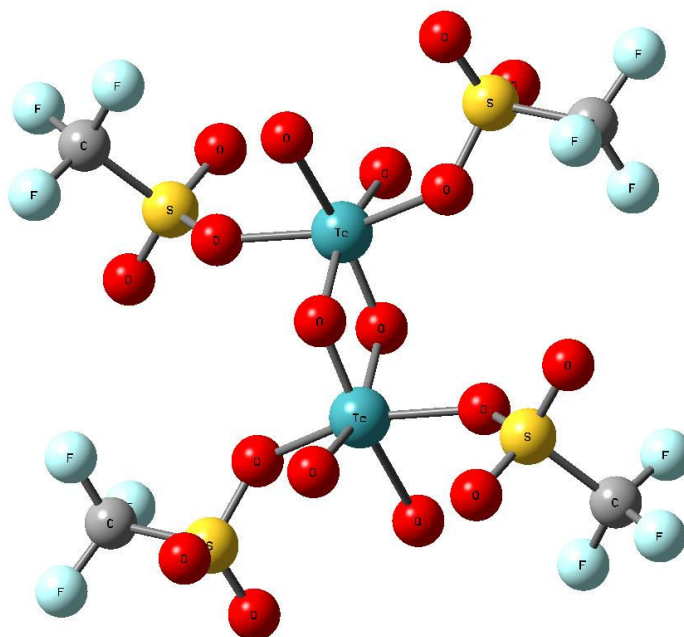


Figure VI. 4. Représentation 3D de la structure $[\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTFMS})_4]^0$.

Dans le but d’explorer l’effet de l’acidité sur la structure locale de Tc, nous avons enregistré les spectres XAFS du Tc réduit par radiolyse α de Tc(VII) à différentes concentrations en HTFMS (de 7 M à 11,15 M). Les ajustements réalisés sur la T.F de chaque spectre permettront de comparer les composés réduits de Tc en fonction de l’acidité.

VI.2.2. HTFMS 7 M

La figure VI.5 donne le spectre EXAFS et la transformée de Fourier ainsi que ses parties imaginaires expérimentale et théorique correspondant aux affinements réalisés avec le modèle $[\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTFMS})_4]^0$. L’ajustement est effectué sur l’ensemble du spectre en fixant $\sigma^2(\text{\AA}^2)$ aux valeurs trouvées dans le premier affinement en milieu HTFMS 5 M (Tableau VI.3). Les valeurs indexées dans le tableau V.5 ainsi que le signal EXAFS ajusté montrent qu’il s’agit des mêmes liaisons identifiées dans HTFMS 5 M.

La qualité de l’ajustement est mise en évidence à partir du paramètre statistique χ^2 (“chi-squared”) et du facteur R. Les valeurs trouvées (Tableau VI.5) sont plus élevées que celles identifiées lors du premier ajustement dans HTFMS 5 M. On peut ainsi conclure que l’affinement est moins bon dans HTFMS 7 M. Ceci peut être dû à une augmentation du bruit de fond dans le signal EXAFS ou bien à la formation d’un mélange d’espèces de Tc. Etant donné que les spectres UV-visibles sont identiques à 5 M et 7 M en HTFMS, il est peu probable qu’une variation structurale en soit la cause.

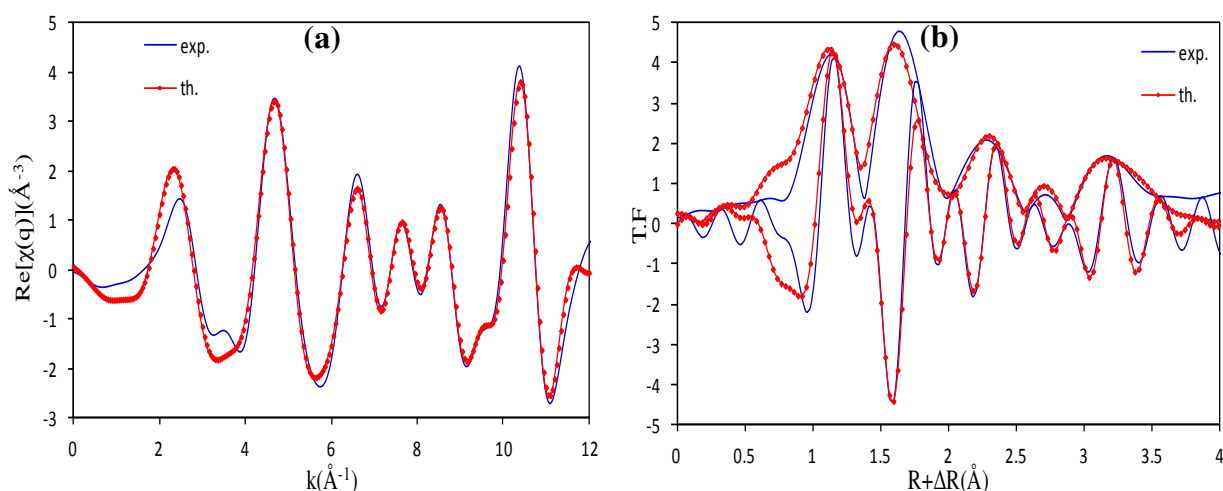


Figure VI. 5. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans HTFMS (7 M), $[\text{Tc}] = 10^{-2}$ M et résolution = 0,16.

Liaison	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	χ^2
Tc-O	2,34	1,78	0,0022	88
Tc-O	4,52	2,01	0,0044	
Tc-Tc	0,74	2,81	0,0046	Facteur R
Tc-S	1,64	3,33	0,0043	0,0054
Tc--O	5,96	3,78	0,0031	

Tableau VI. 5. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (7 M) réduit sous irradiation- α , $[\text{Tc}] = 10^{-2}$ M.

VI.2.3. HTFMS 8 M

Les résultats de l'ajustement de Tc, présentés dans la figure VI.6 et le tableau VI.6, sont en accord avec les résultats obtenus dans HTFMS 5 M et 7 M. L'espèce majoritaire de Tc(IV) dans l'acide triflique 8 M est donc $[\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTFMS})_4]^0$.

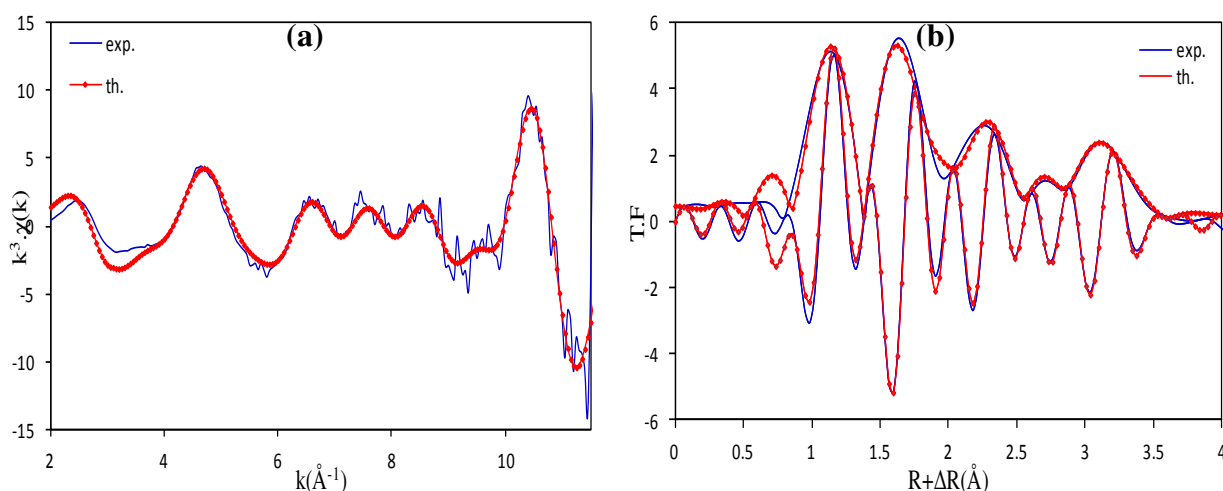


Figure VI. 6. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans HTFMS (8 M), $[\text{Tc}] = 10^{-2}$ M et résolution = 0,16.

Liaison	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	χ^2
Tc-O	2,34	1,78	0,0016	14,73
Tc-O	4,40	1,99	0,0031	
Tc--Tc	0,98	2,78	0,0046	Facteur R
Tc-S	2,18	3,35	0,0043	0,0068
Tc--O	5,59	3,87	0,0031	

Tableau VI. 6. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (8 M) réduit sous irradiation- α , $[\text{Tc}] = 10^{-2}$ M.

VI.2.4. HTFMS 9 M

En milieu HTFMS 9 M, le spectre UV-visible du produit de radiolyse de Tc révèle une augmentation du front d'absorption dans la région de longueurs d'onde 500 nm-600 nm. Cette élévation est probablement due à la rupture de la liaison Tc-O dans la configuration cyclique $[\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}]^{4+}$ et à la formation de la structure linéaire $[\text{Tc-O-Tc}]^{6+}$. Ceci se traduit dans la T.F du signal EXAFS par une contribution à la distance R vers 3,6 Å. [Poineau-2004]

Le signal EXAFS et sa T.F est présenté dans la figure VI.7. L'augmentation de l'amplitude de la contribution à $\sim 3,6$ Å par rapport à celle de $\sim 2,8$ Å confirme la transformation de $[\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}]^{4+}$ en $[\text{Tc-O-Tc}]^{6+}$. Cependant, il s'avère difficile de distinguer entre les contributions de Tc--Tc (3,6 Å) et Tc--O (3,8 Å). L'interférence entre les signaux EXAFS de ces

deux liaisons apparaissent sur le spectre de la T.F sous la forme d'une large contribution à la position $R+\Delta R = 3,15 \text{ \AA}$.

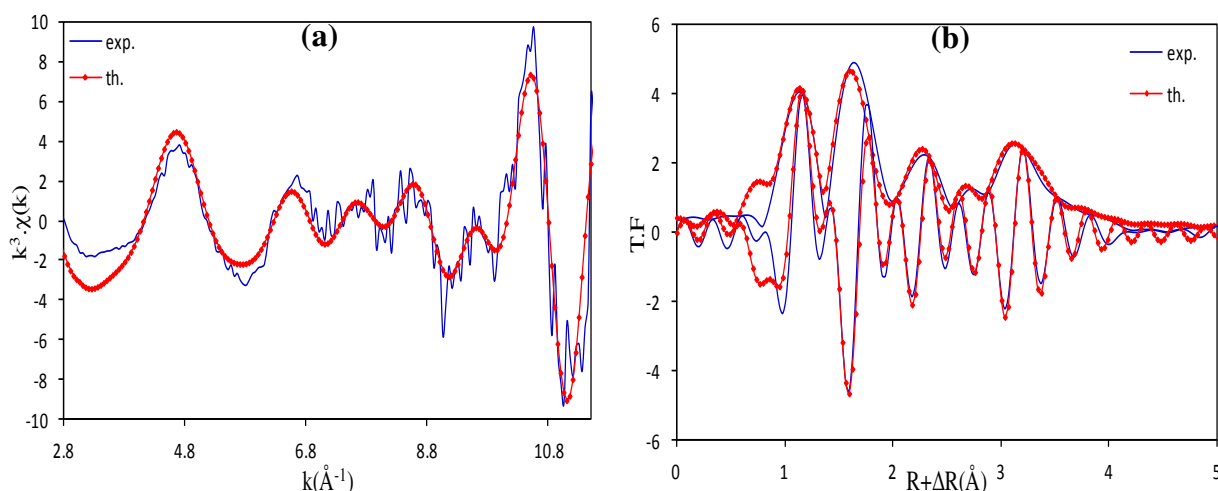


Figure VI. 7. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans HTFMS (9 M), $[Tc]=10^{-2} \text{ M}$ et résolution = 0,16.

L'ajustement est tout d'abord effectué sur la dernière contribution à $R+\Delta R = 3,15 \text{ \AA}$. Deux diffusions simples ont été utilisées pour ajuster ce massif : une diffusion Tc--O dans le modèle théorique $[Tc_2O_2(H_2O)_4(HTFMS)_4]^0$ et une diffusion Tc--Tc déterminée à partir d'un cluster théoriques ne contenant que deux atomes de Tc distants de $3,6 \text{ \AA}$. Le terme de Debye Waller associé à la liaison Tc--Tc est fixé à $0,001 \text{ \AA}^2$ en se référant composé dimère $Tc_2OCl_{10}^{4-}$ proposé par Poineau et al. [Poineau-2006] L'ajustement est ensuite effectué sur l'ensemble du spectre et les valeurs sont rassemblées dans le tableau VI.7.

Liaison	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	χ^2
Tc-O	2,06	1,79	0,0016	70,76
Tc-O	4,02	2,01	0,0034	
Tc-Tc	0,91	2,81	0,0046	Facteur R
Tc-S	3,28	3,38	0,0044	
Tc—Tc	2,23	3,62	0,0011	
Tc—O	6,47	3,92	0,0031	0,0048

Tableau VI. 7. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (9 M) réduit sous irradiation- α , $[Tc] = 10^{-2} \text{ M}$.

On distingue deux atomes de Tc distant de l'atome absorbeur de Tc à 3,62 Å. Ce résultat suggère que la structure de cœur du composé linéarisé contient au moins trois atomes de Tc, soit $[\text{O-Tc-O-}[\text{Tc}]\text{-O-Tc-O}]^{4+}$. Dans ce cas, la transformation de $[\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTFMS})_4]^0$ en $[\text{O-Tc-O-}[\text{Tc}]\text{-O-Tc-O}]^{4+}$ suit deux étapes : une rupture des liaisons double pontantes ($\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}$) suivie d'une polymérisation catalysée par HTFMS.

Rappelons les résultats spectrophotométriques de la radiolyse de TcO_4^- dans HTFMS (9 M). Nous avons supposé que Tc(VII) est réduit au Tc(V) qui n'est pas stable et qui se dismute en Tc(IV) et Tc(VII). Par conséquent, le spectre XAFS enregistré ne correspond pas seulement aux espèces de Tc (IV) polymère mais aussi à une fraction de Tc(VII) et Tc(V). Ceci se traduit par une augmentation du paramètre statistique χ^2 .

En conclusion, la méthode de spectroscopie d'absorption X ne permet pas d'identifier les différents composés de Tc dans le cas d'un mélange de deux ou plusieurs espèces. On peut uniquement avoir une idée sur la nature des atomes voisins.

VI.2.5. HTFMS 11,15 M

Dans l'acide triflique concentré (11,15 M), la T.F du signal EXAFS présente uniquement deux contributions à des distances moyennes de 2 Å et 3,2 Å. L'absence de massifs à 2,5 Å et 3,6 Å confirme la formation d'une structure monomère de Tc(V). Les deux contributions apparues dans la figure VI.8 correspondent respectivement aux liaisons Tc-O et Tc--S. Nous montrons ainsi la complexation du technétium (V) avec les ions triflates $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

L'ajustement du spectre expérimental a été effectué à partir du modèle théorique $[\text{OTc}(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ proposé sur la base des calculs DFT. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VI.8 : la première sphère de coordination est constituée d'un atome d'oxygène à la courte distance 1,61 Å relative à une double liaison $\text{Tc}=\text{O}$ et de quatre atomes d'oxygène à 2,02 Å pour les simples liaisons Tc-O. La distance de la diffusion simple Tc--S est à 3,24 Å ($N = 2$) ce qui est conforme à la formation de deux ligands triflates monodentates.

D'après les ajustements que nous avons réalisés, nous remarquons que la coordinence de Tc(V) dans ce cas est plutôt 5 tandis que celle du technétium à l'état de valence quatre vaut 6. En effet, plusieurs composés de Tc(V) ont été proposés à la coordinence 5 parmi les quels on peut citer les complexes gluconates $\text{Tc}^{(\text{V})}\text{O}(\text{Glu})_2^-$ de configuration pyramidale à base carrée et de structure de cœur $\text{Tc}=\text{O}^{3+}$. [Johnansen-1988]

- Remarque : Les signaux EXAFS ont fait l'objet de nombreux ajustements avec plusieurs modèles théoriques. Seuls les modèles qui donnent le meilleur affinement sont présentés dans ce travail.

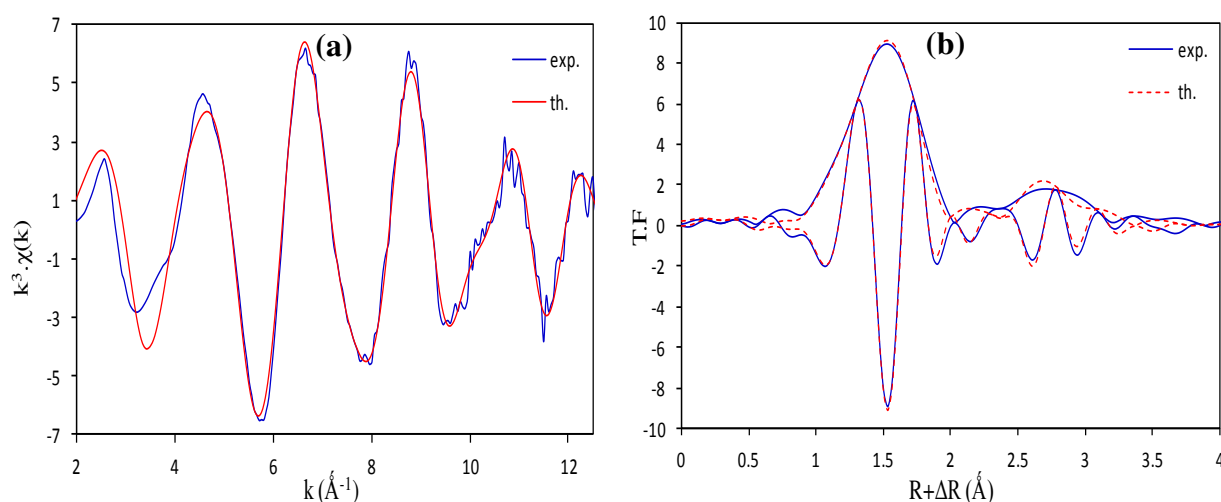


Figure VI. 8. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans HTFMS (11,15 M), $[\text{Tc}] = 10^{-2}$ M et résolution = 0,15.

Liaison	N	R(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	χ^2
Tc=O	0,56	1,61	0,0024	19
Tc-O	4,08	2,02	0,0031	Facteur R
Tc--S	2,49	3,24	0,0082	0,00012

Tableau VI. 8. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution HTFMS (11,15 M) réduit sous irradiation- α , $[\text{Tc}] = 10^{-2}$ M.

La comparaison entre les distances interatomiques déduites à partir de l'ajustement de la T.F du signal EXAFS et celles du modèle théorique est consignée dans le tableau VI.9. Les résultats obtenus évoquent une bonne corrélation entre les distances interatomiques issues de l'affinement du spectre et les calculs DFT du modèle théorique $[\text{OTc}(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. Cette structure peut ainsi être proposée comme produit de radiolyse α de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ dans HTFMS 11,15 M. La figure VI.9 donne une représentation en 3D de la molécule.

Structure locale	Liaison	Longueur de la liaison- EXAFS(Å)	Longueur de la liaison DFT(Å)
[OTc(F ₃ CSO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	Tc-O	1,61	1,65
	Tc-O	2,02	1,92→2,03
	Tc--S	3,24	3,37

Tableau VI. 9. Comparaison des résultats des ajustements EXAFS avec les données structuraux du modèle théorique [OTc(F₃CSO₃)₂(H₂O)₂]⁺.

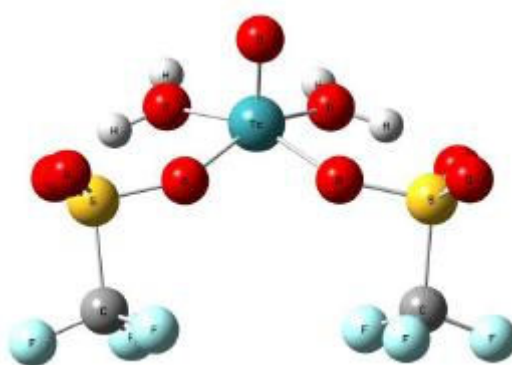


Figure VI. 9. Représentation 3D de la structure [OTc(F₃CSO₃)₂(H₂O)₂]⁺.

A partir des résultats d'ajustement et parallèlement à la structure proposée [OTc(F₃CSO₃)₂(H₂O)₂]⁺, l'espèce [OTc(F₃CSO₃)₂(OH)₂]⁻ est aussi envisageable.

VI.2.6. Etude particulière du composé de Tc(VII) formé en absence d'irradiation en milieu HTFMS 11,15 M

En absence d'irradiation, nous avons supposé que le composé Tc^(VII)O₃(OH)(H₂O)₂ est formé dans l'acide triflique concentré (11,15 M) en absence d'irradiation par similarité avec le spectre UV-visible de Tc dans l'acide sulfurique fortement concentré (C_{H2SO4} ≥ 12 M). [Poineau-2010] Cependant, nous n'avons pas pu confirmer cette structure par le spectre EXAFS à cause de l'instabilité du système sous le faisceau de rayons X. L'évolution du spectre XANES, donnée dans la figure VI.10.a, est manifestée par une disparition progressive du préseuil caractérisant la structure octaédrique distordue de Tc^(VII)O₃(OH)(H₂O)₂ et un déplacement du seuil d'absorption vers les énergies les plus faibles. Ce déplacement correspond à la réduction du Tc(VII) sous le faisceau. De la même manière, la figure VI.10.b montre une variation dans les couches de coordination autour du Tc en fonction du nombre de scans effectués sur l'échantillon. Le spectre obtenu à la fin de l'acquisition est similaire à celui de l'échantillon irradié dans HTFMS à 11,15

M. L'apparition d'un massif à la distance $R + \Delta R = 2,64 \text{ \AA}$ est relative aux liaisons Tc-O-S comme nous venons de le montrer.

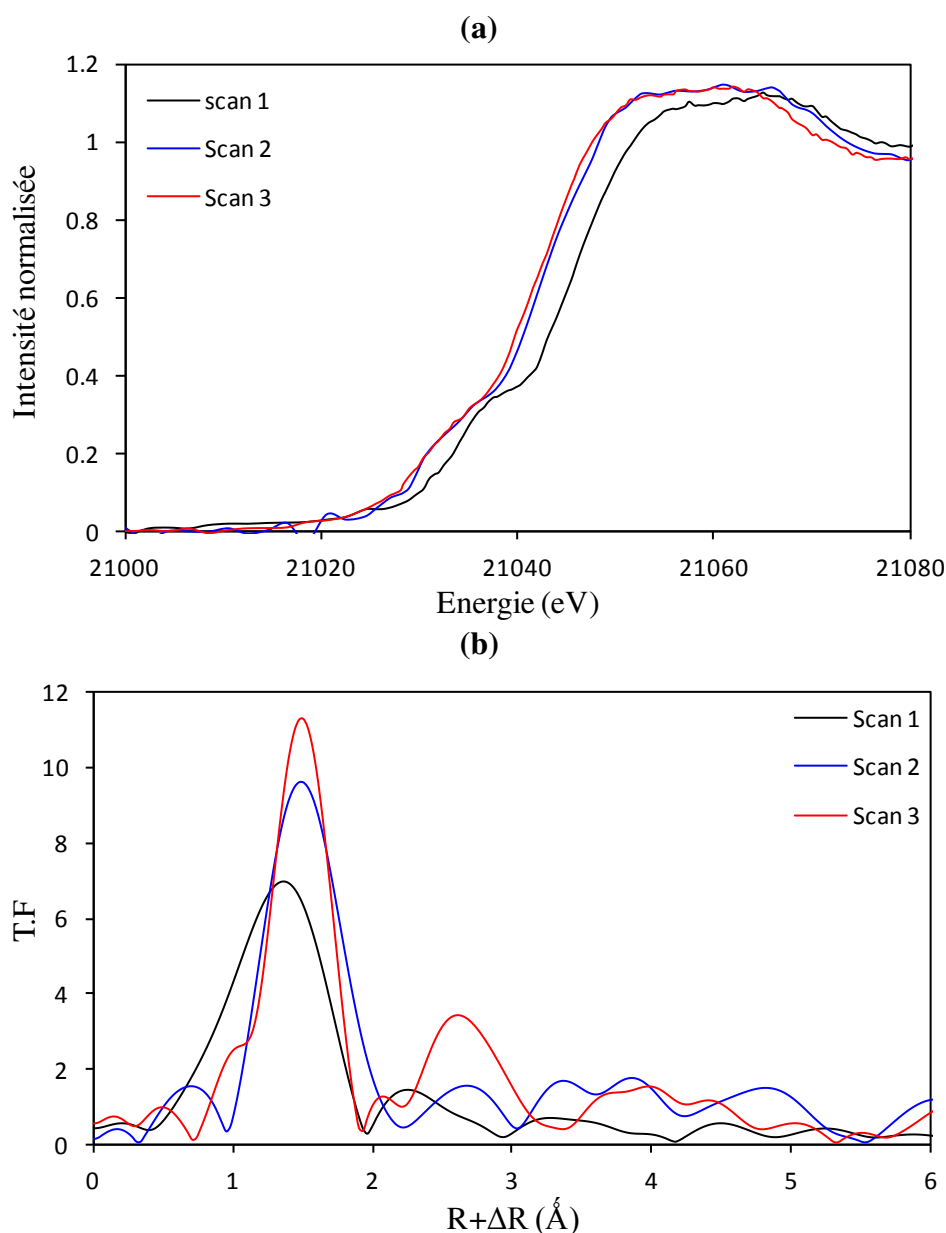


Figure VI. 10. Evolution des spectres XANES (a) et leurs transformées de Fourier associées (b), enregistrés au seuil K de Tc en milieu HTFMS 11,15 M, $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3} \text{ M}$.

VI.3. Etude des composés du Tc réduit par radiolyse α en milieu H_2SO_4 : spectroscopie EXAFS

La radiolyse α du Tc(VII) à différentes concentrations de H_2SO_4 a été étudiée. Nous avons montré que seule l'espèce $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$, stabilisée à forte acidité ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 12 \text{ M}$), est radiolytiquement réduite au degré d'oxydation V. L'étude structurale par spectroscopie d'absorption X des produits de radiolyse de Tc dans l'acide sulfurique a été parcourue afin de mieux détailler les mécanismes de réduction radiolytique de Tc(VII) dans ces conditions. Il sera

ensuite possible de faire une comparaison entre les structures de Tc dans les acides sulfurique et triflique.

VI.3.1. H₂SO₄ 13 M

Similairement aux données spectroscopiques de l'espèce Tc(V) formée dans HTFMS 11,15 M, la T.F du signal EXAFS de Tc(V) dans l'acide sulfurique à 13 M représente deux massifs. La première contribution, localisée à la distance $R+\Delta R = 1,5 \text{ \AA}$, correspond aux atomes d'oxygène liés au technétium par des simples et des doubles liaisons. Le deuxième massif, centré à $R+\Delta R = 2,75 \text{ \AA}$, est attribué aux atomes de soufre révélant ainsi la complexation de Tc(V) avec les ligands sulfates. La T.F du signal EXAFS a été ajustée par le modèle théorique $[\text{TcO}(\text{SO}_4)_3]^-$ [Poineau-2013]. En vue de proposer des structures plus réalistes, le traitement des deux massifs a été effectué en fixant les facteurs de Debye-Waller des différentes diffusions aux valeurs déterminées dans la structure $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3\text{OH}]^-$ proposée par Poineau et al., suite à une réduction chimique de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ par le méthanol dans H₂SO₄ à 13 M. [Poineau-2013] Les résultats du traitement du spectre EXAFS sont présentés dans la figure VI.11 et le tableau VI.10. L'environnement local de l'atome absorbeur Tc est constitué de : 1 atome d'oxygène doublement lié au Tc à la distance 1,61 Å, 5 liaisons simples Tc-O à 2,02 Å et 3 atomes de soufres à 3,23 Å. La dernière contribution est assignée aux liaisons Tc-O-S où le groupement sulfate est un ligand monodentate. Par conséquent, les structures $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ et/ou $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^-$ sont les plus envisageables.

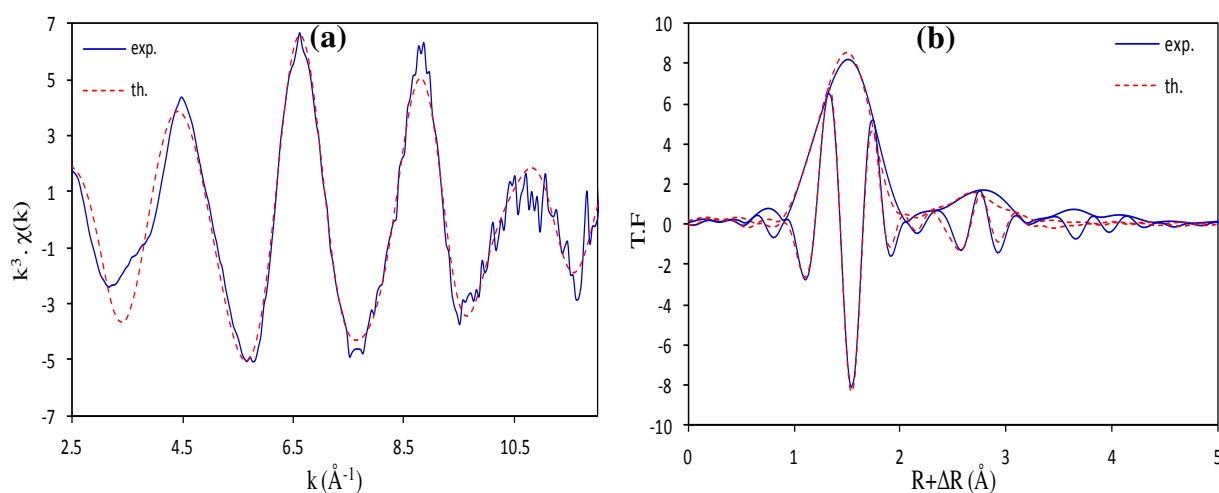


Figure VI. 11. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans H₂SO₄ (13 M), $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3} \text{ M}$ et résolution = 0,15.

Liaison	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Facteur R
Tc=O	0,65(1)	1,61(2)	0,0022	0,00036
Tc-O	4,61(9)	2,02(2)	0,004	
Tc--S_{mono}	3,3(7)	3,23(3)	0,0079	

Tableau VI. 10. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution H_2SO_4 (13 M) réduit sous irradiation- α , $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3}$ M.

Dans le but d’avoir des informations supplémentaires sur la ou les espèces de Tc(V) formées dans H₂SO₄ à 13 M, nous avons comparé les distances interatomiques trouvées avec celles établies par le calcul DFT.

Structure locale	Liaison	Longueur de la liaison- EXAFS(Å)	Longueur de la liaison DFT(Å)
[TcO(HSO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂]	Tc=O	1.61	1.67
	Tc-O	2.02	2.07
	Tc--S _{mono}	3.23	3.31
[TcO(HSO ₄) ₃ (H ₂ O)(OH)] ⁻	Tc=O	1.61	1.70
	Tc-O	2.02	2.06
	Tc--S _{mono}	3.23	3.35

Tableau VI. 11. Comparaison des résultats des ajustements EXAFS du produit de réduction radiolytique de Tc dans H₂SO₄ 13 M avec les données structuraux des modèles théoriques [TcO(HSO₄)₃(H₂O)₂] et [TcO(HSO₄)₃(H₂O)(OH)]⁻.

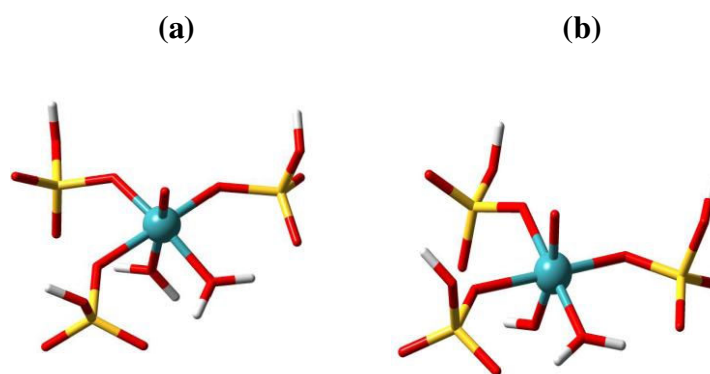


Figure VI. 12. Structures des complexes de Tc (V) proposés, obtenus par radiolyse α de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ dans H_2SO_4 13 M : (a) $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ et (b) $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^-$.

Les calculs DFT mentionnés dans le tableau VI.11 confirment la stabilité des modèles $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^-$ proposés. Les distances théoriques sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales. Les structures optimisées de ces deux complexes sont présentées dans la figure VI.12.

VI.3.2. H_2SO_4 18 M

Similairement aux résultats de spéciation obtenus à 13 M de H_2SO_4 , la T.F du signal EXAFS de Tc dans H_2SO_4 18 M présente deux massifs. Le premier massif est situé à la distance $R + \Delta R = 1,6 \text{ \AA}$ par rapport à $1,5 \text{ \AA}$ pour la même contribution observée dans l'acide à 13 M. Ce shift signifie que le nombre de simples liaisons Tc-O augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2SO_4 . Le deuxième massif est aussi shifté centré vers $2,55 \text{ \AA}$ par rapport à $2,75 \text{ \AA}$ à 13 M. Ce déplacement est probablement engendré par la formation de complexes sulfates coordonnés en mode bidentate. Les ajustements du spectre expérimental ont été ainsi effectués en utilisant le modèle théorique $[\text{OTc}(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)_2]^0$ qui contient des ligand sulfates en configuration monodentate et bidentate. Le spectre EXAFS et sa T.F associée sont présentés dans la figure VI.13.

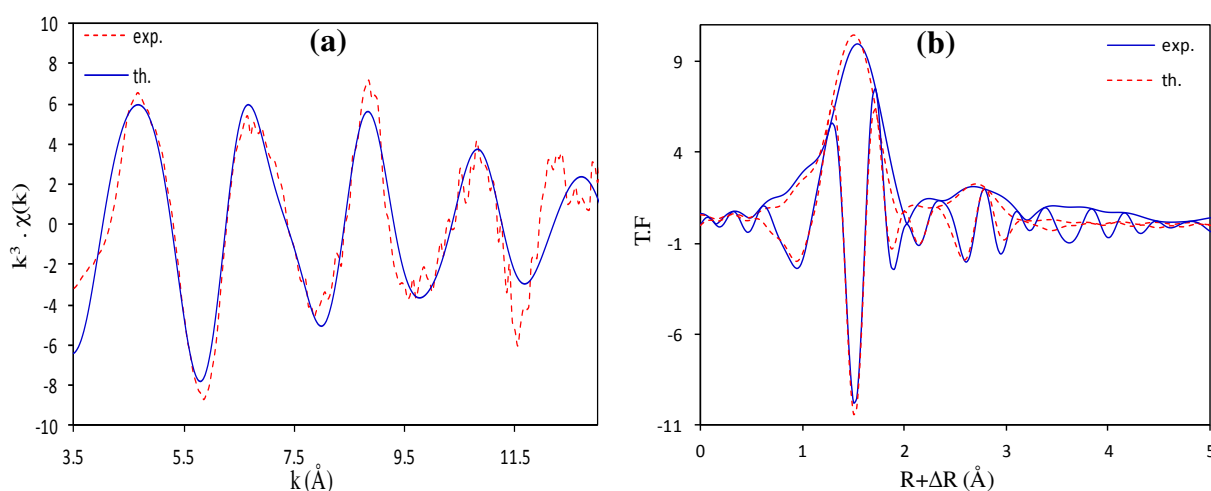


Figure VI. 13. Spectre EXAFS ($\chi(k).k^3$) (a) et module de la transformée de Fourier au seuil K de Tc et sa partie imaginaire (b) du composé obtenu par réduction de TcO_4^- sous irradiation- α dans H_2SO_4 (18 M), $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3} \text{ M}$ et résolution = 0,15.

Les résultats de l'affinement consignés dans le tableau VI.12 montrent l'absence d'une double liaison Tc=O.

Dans l'acide sulfurique 18 M, l'environnement local de l'atome absorbeur Tc est constitué de 5,75 atomes d'oxygène à 1,99 Å, 0,65 atome de soufre à 2,84 Å en mode bidentate et de 3,08 atomes de soufre relatifs aux ligands sulfates monodentates. Vu les nombres fractionnels de coordination, la solution irradiée contient probablement un mélange d'au moins deux espèces. Les résultats de l'affinement sont en accord avec la formation de $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ et/ou $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$ sous irradiation α de $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ dans H_2SO_4 18 M.

Liaison	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	Facteur R
Tc-O	5,75 (11)	1,99(2)	0,004	0,0012
Tc--S _{bid}	0,655(1)	2,84(3)	0,0077	
Tc--S _{mono}	3,08(6)	3,26(3)	0,0083	

Tableau VI. 12. Résultats de l'ajustement du spectre EXAFS du composé du technétium en solution H_2SO_4 (18 M) réduit sous irradiation- α , $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3}$ M.

Les paramètres structuraux des deux complexes théoriques proposés ont été calculés par l'approche DFT. Les valeurs mentionnées dans le tableau VI.13 montrent que les distances interatomiques obtenues sont compatibles avec celles déterminées lors de l'ajustement du spectre expérimental. Nous confirmons ainsi la stabilité des composés $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$ dont les structures sont représentées dans la figure VI.14.

Structure locale	Liaison	Longueur de la liaison-EXAFS(Å)	Longueur de la liaison DFT(Å)
$[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	Tc-O	1.99	1.97
	Tc--S _{bid}	2.84	2.76
	Tc--S _{mono}	3.26	3.43
$[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$	Tc-O	1.99	2.00
	Tc--S _{bid}	2.84	2.85
	Tc--S _{mono}	3.26	3.38

Tableau VI. 13. Comparaison des résultats des ajustements EXAFS du produit de réduction radiolytique de Tc dans H_2SO_4 18 M avec les données structurales des modèles théoriques $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$.

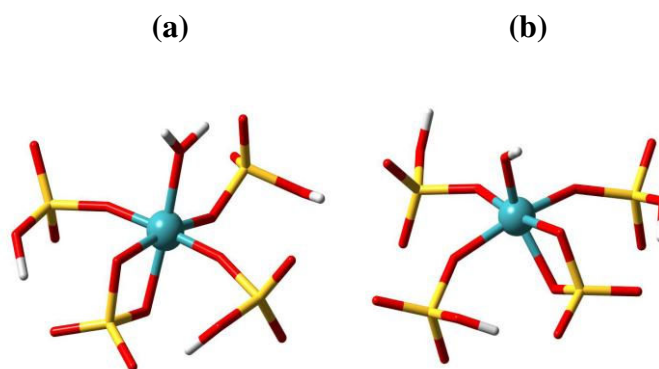


Figure VI. 14. Structures des complexes de Tc (V) proposés, obtenus par radiolyse α de $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ dans H_2SO_4 18 M : (a) $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ et (b) $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$.

VI.4. Etude structurale des composés du Tc réduit par barbotage avec $\text{SO}_{2(\text{g})}$ en milieu acide : comparaison avec les résultats spectroscopiques issus des expériences de radiolyse de Tc(VII)

Nous avons vu que la radiolyse α des acides triflique et sulfurique peut engendrer la formation du produit SO_2 , susceptible d'être un potentiel réducteur de Tc(VII) (Chapitres IV et V). La similarité dégagée entre les spectres UV-visibles des espèces réduites sous irradiation et des solutions barbotées avec $\text{SO}_{2(\text{g})}$ vient à l'appui de cette observation. Dans cette partie, nous discutons les résultats de spectroscopie d'absorption X obtenus pour les échantillons préparés avec ces modes opératoires. La comparaison entre les degrés d'oxydation formels et les structures locales des espèces formées par voie radiolytique et chimique permettra de juger si les mécanismes de réduction sont similaires ou non.

VI.4.1. En milieu HTFMS

VI.4.1.1. HTFMS 6 M

Les études spectroscopiques de spéciation de Tc irradié en milieu HTFMS 6 M révèlent la formation du complexe dimère $[\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_4]^0$ comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe VI.2.1. Les spectres XANES enregistrés au seuil K de Tc et les T.F des signaux EXAFS des composés $[\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_4]^0$ et de la solution barbotée par $\text{SO}_{2(\text{g})}$ sont présentés dans la figure 14.

La partie XANES du composé Tc réduit par barbotage avec $\text{SO}_{2(\text{g})}$ en milieu HTFMS (6 M) montre que l'énergie du seuil d'absorption est la même que celle du produit obtenu par réduction radiolytique de TcO_4^- dans HTFMS 6M (Figure VI.15.a). De même, les T.F des signaux EXAFS

des deux composés sont similaires (Figure VI.15.b). Par conséquent, le barbotage de $\text{SO}_{2(g)}$ à travers la solution de TcO_4^- préparée dans HTFMS 6 M contribue aussi à la formation du dimère $\text{Tc}_2^{(\text{IV})}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_4$. On peut ainsi supposer que la réduction de TcO_4^- dans HTFMS 6 M par voie radiolytique ou chimique avec $\text{SO}_{2(g)}$ suit le même mécanisme. Ce résultat est extrapolable aux acidités plus faibles en HTFMS puisqu'on suppose que la solution finale ne contient pas un mélange d'espèces et que seule l'espèce $\text{Tc}_2^{(\text{IV})}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H})_4$ en milieu $\text{HTFMS} \leq 7 \text{ M}$.

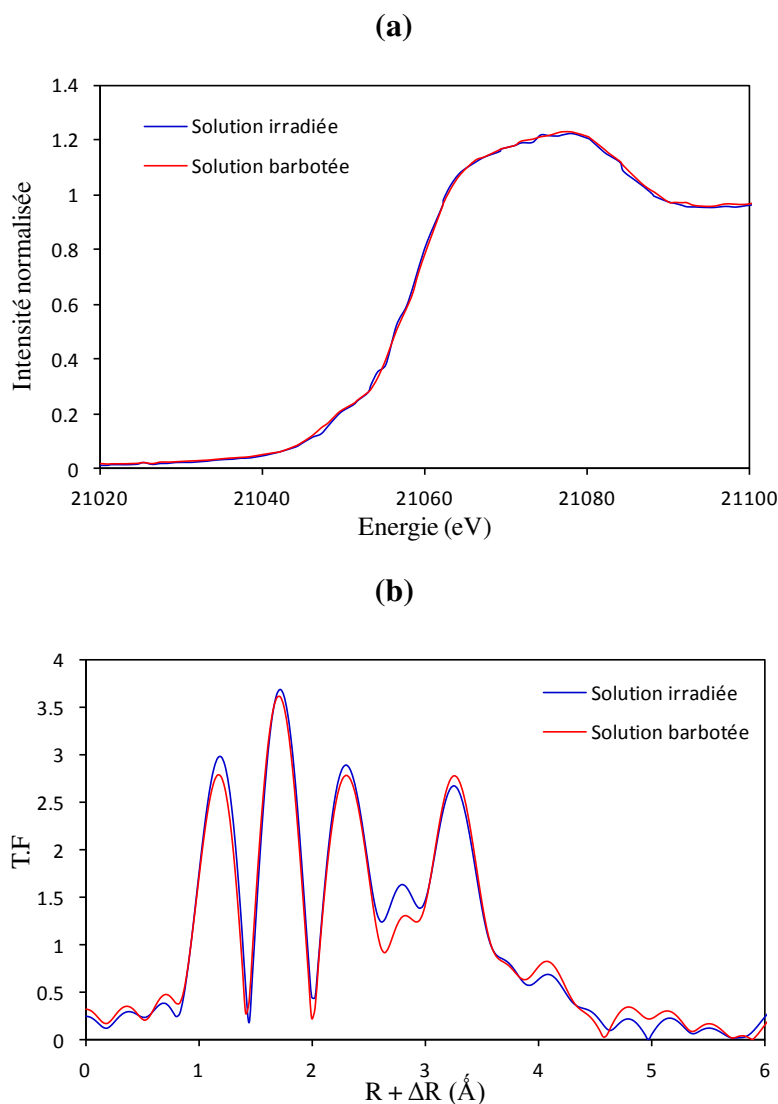


Figure VI. 15. Spectres XANES (a) et Modules de la transformée de Fourier (b) enregistrés au seuil K de Tc réduit par voies radiolytique et chimique en milieu HTFMS 6 M, $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3} \text{ M}$.

VI.4.1.2. HTFMS 9 M

En milieu HTFMS 9 M, les spectres XAFS enregistrés montrent certaines différences entre a solution de Tc irradiée et celle barbotée avec $\text{SO}_{2(g)}$. La partie XANES présentée dans la figure VI.16.a montre un décalage en énergie du seuil d'absorption de Tc barbotée d'environ -0,5 eV. Ce déplacement est en accord avec l'hypothèse qui sous-tend que la solution barbotée avec un excès de $\text{SO}_{2(g)}$ ne contient pas du Tc(V) contrairement à la solution irradiée où une fraction de Tc(V) est formée.

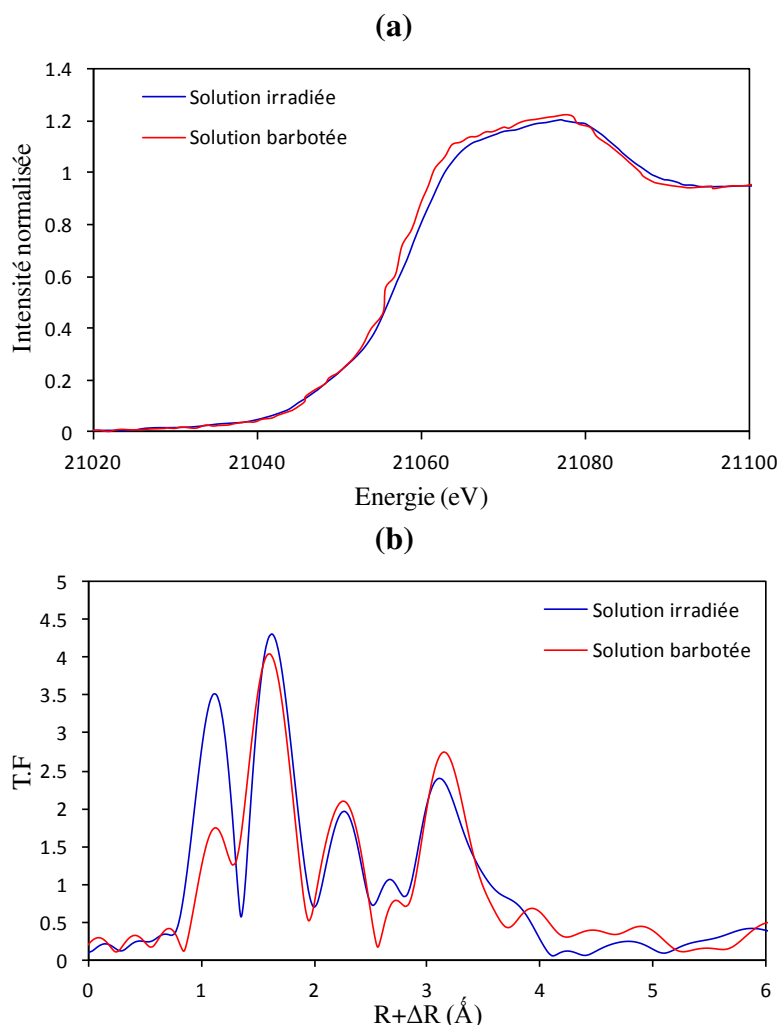


Figure VI. 16. Spectres XANES (a) et Modules de la transformée de Fourier (b) enregistrés au seuil K de Tc réduit par voies radiolytique et chimique en milieu HTFMS 9 M, $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Le module de la T.F du signal EXAFS (Figure VI.16.b) montre que la première couche de coordination diminue en intensité ce qui est en accord avec la rupture des courtes liaisons Tc-O assignées aux cycles $\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}$. Ceci est probablement dû à un changement dans les proportions des structures polymères $\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}$ et Tc-O-Tc .

VI.4.2. En milieu H_2SO_4

VI.4.2.1. H_2SO_4 13 M

En milieu H_2SO_4 13 M, la partie XANES du spectre d'absorption de Tc réduit par barbotage est décalée aux énergies plus faibles induisant ainsi un seuil d'absorption de 21056,2 eV par rapport à un seuil de 21057,4 eV pour le composé de Tc irradié (Figure VI.17.a). Ces résultats prouvent d'une part qu'une fraction du Tc(VII) réoxydé par dismutation de Tc(VI) est réduite avec l'excès de SO_2 , et d'autre part que H_2O_2 formé sous irradiation de H_2SO_4 13 M perturbe le système de réduction de Tc(VII). Ces constatations sont concordantes avec les variations notées dans les spectres UV-visibles associés à chaque solution. Concernant la partie EXAFS du spectre d'absorption, nous remarquons que les différentes contributions sont identiques pour les deux solutions (Figure VI.17.b) ce qui prouve que l'espèce de Tc(V) est majoritaire dans la solution irradiée.

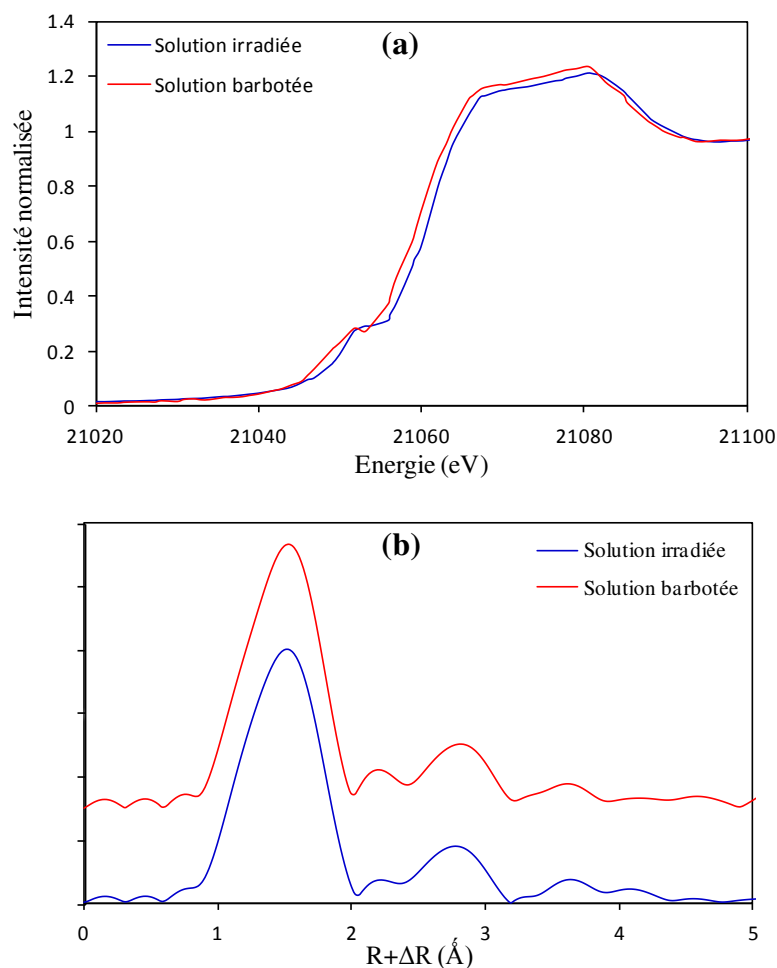


Figure VI. 17. Spectres XANES (a) et Modules de la transformée de Fourier (b) enregistrés au seuil K de Tc réduit par voies radiolytique et chimique en milieu H_2SO_4 13 M, $[\text{Tc}] = 5,9 \times 10^{-3} \text{ M}$.

VI.4.2.2. H₂SO₄ 18 M

En milieu H₂SO₄ 18 M, l'étude spectroscopique montre que le seuil d'absorption (Figure VI.18.a) ainsi que les couches de coordination autour de Tc (Figure VI.18.b) demeurent quasiment inchangés. Cette similarité vient s'ajouter aux résultats qui montrent que les spectres UV-visibles mesurés pour les solutions de Tc irradiées et barbotées sont tout à fait superposables.

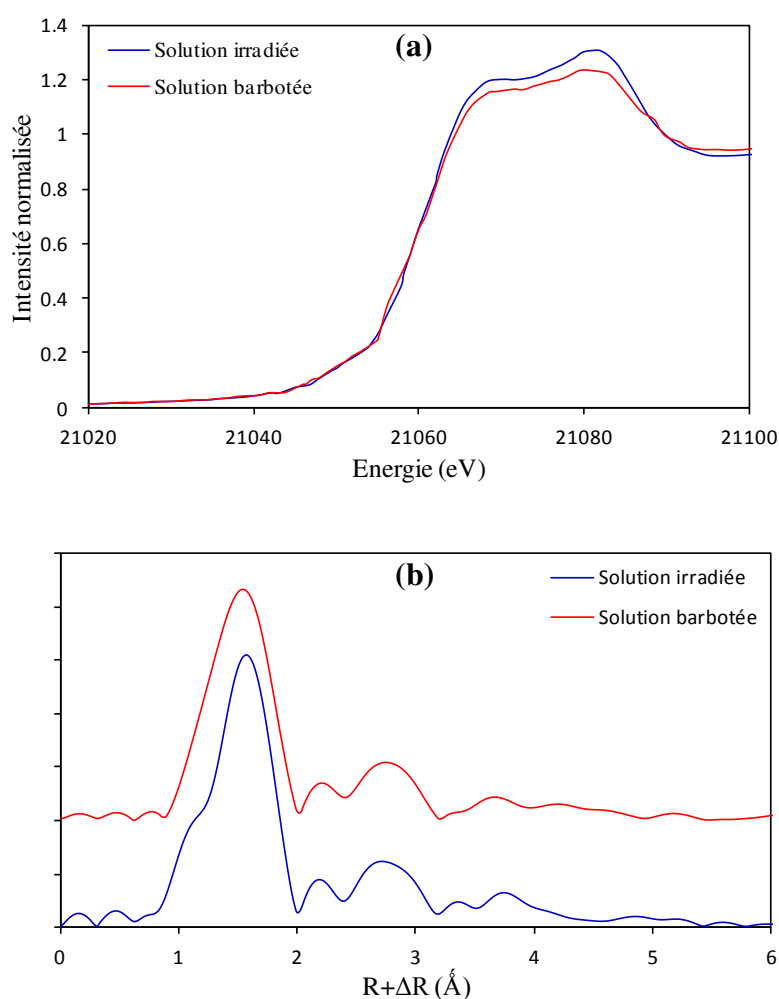


Figure VI. 18. Spectres XANES (a) et Modules de la transformée de Fourier (b) enregistrés au seuil K de Tc réduits par voies radiolytique et chimique en milieu H₂SO₄ 18 M, [Tc]= 5,9 × 10⁻³ M.

VI.5. Conclusion

La spéciation du technétium irradié a été investiguée par spectroscopie d'absorption X dans l'acide triflique et l'acide sulfurique. L'interprétation des signaux EXAFS a été effectuée en utilisant plusieurs structures théoriques calculées par DFT. Les différents modèles proposés sont

listés dans l'annexe III. Seuls les modèles théoriques donnant les meilleurs affinements sont décrits dans ce travail.

Dans l'acide triflique, l'étude des spectres d'absorption associés aux produits de la réduction radiolytique de Tc(VII) montre que l'état de valence et la structure de l'espèce réduite dépendent étroitement de la concentration de HTFMS. Dans les mélanges HTFMS- x .H₂O, le module de la T.F des oscillations EXAFS révèle la formation d'espèces polymères ayant les structures de cœur cyclique Tc(μ -O)₂Tc et linéaire Tc-O-Tc. Ces spectres évoluent dans le sens où la cyclisation devient moins importante quand la concentration de HTFMS augmente. Les valeurs des ajustements obtenus dans HTFMS 5 M correspondent à la stabilisation d'un complexe dimère cyclique de Tc(IV) caractérisé par la structure de cœur [Tc(μ -O)₂Tc]⁴⁺. Le composé [Tc₂O₂(H₂O)₄(HTFMS)₄]⁰ a été proposé et la compatibilité entre les paramètres structuraux de ce dernier et ceux issus de l'expérience a été confirmée par simulation DFT. L'augmentation de la concentration de l'acide entraîne progressivement une linéarisation du polymère de Tc(IV). Dans HTFMS 9M, le Tc(IV) est présent sous la forme polymère dont les structures de cœur sont respectivement [Tc(μ -O)₂Tc]⁴⁺ et [Tc-O-Tc]⁶⁺. A cette concentration, il s'est avérée impossible de proposer une structure plus élaborée du [Tc-O-Tc]⁶⁺ vu que la solution est composée d'un mélange de Tc(V) et de Tc(IV) dont on ne connaît pas les proportions. Dans l'acide concentré à 98% (C_{HTFMS}=11,15 M), l'exploitation de la partie XANES et du spectre EXAFS est conforme à la formation d'un complexe monomère de Tc(V) avec les ions triflates. L'affinement de la T.F du signal EXAFS ainsi que les calculs DFT effectués ont permis d'envisager les structures [OTc(F₃CSO₃)₂(H₂O)₂]⁺ et/ou [OTc(F₃CSO₃)₂(OH)₂]⁻ où les ligands triflates sont coordonnés en mode monodentate avec l'atome absorbeur de Tc. L'ensemble des résultats de spéciation de Tc dans l'acide triflique est brièvement consigné dans le schéma récapitulatif VI.1.

En milieu sulfurique, nous avons montré dans un chapitre précédent que la réduction de Tc(VII) sous irradiation- α n'est observée qu'à partir de 12 M en H₂SO₄. L'étude réalisée par SAX confirme la formation de complexes monomères de Tc(V)-sulfates. A partir des analyses des différentes couches de coordination autour de Tc et des simulations DFT, nous avons proposé les formules [TcO(HSO₄)₃(H₂O)₂] et [TcO(HSO₄)₃(H₂O)(OH)]⁻ en milieu H₂SO₄ 13 M. Dans ces conditions d'acidité, la structure de cœur est [Tc=O]³⁺. Dans l'acide à 18 M, la caractérisation structurale des espèces irradiées révèle l'instabilité de la configuration à double liaison [Tc=O]³⁺. Les structures [Tc(HSO₄)₃(SO₄)(H₂O)] et [Tc(HSO₄)₃(SO₄)(OH)]⁻ ont été proposées. L'ensemble des résultats de spéciation de Tc dans l'acide sulfurique est donné dans le schéma récapitulatif VI.2. Les points de similarité relevés entre les spectres d'absorption X des espèces irradiées et celles barbotées par SO_{2(g)} confirment la formation radiolytique de SO₂ jouant le rôle d'un réducteur potentiel de Tc(VII).

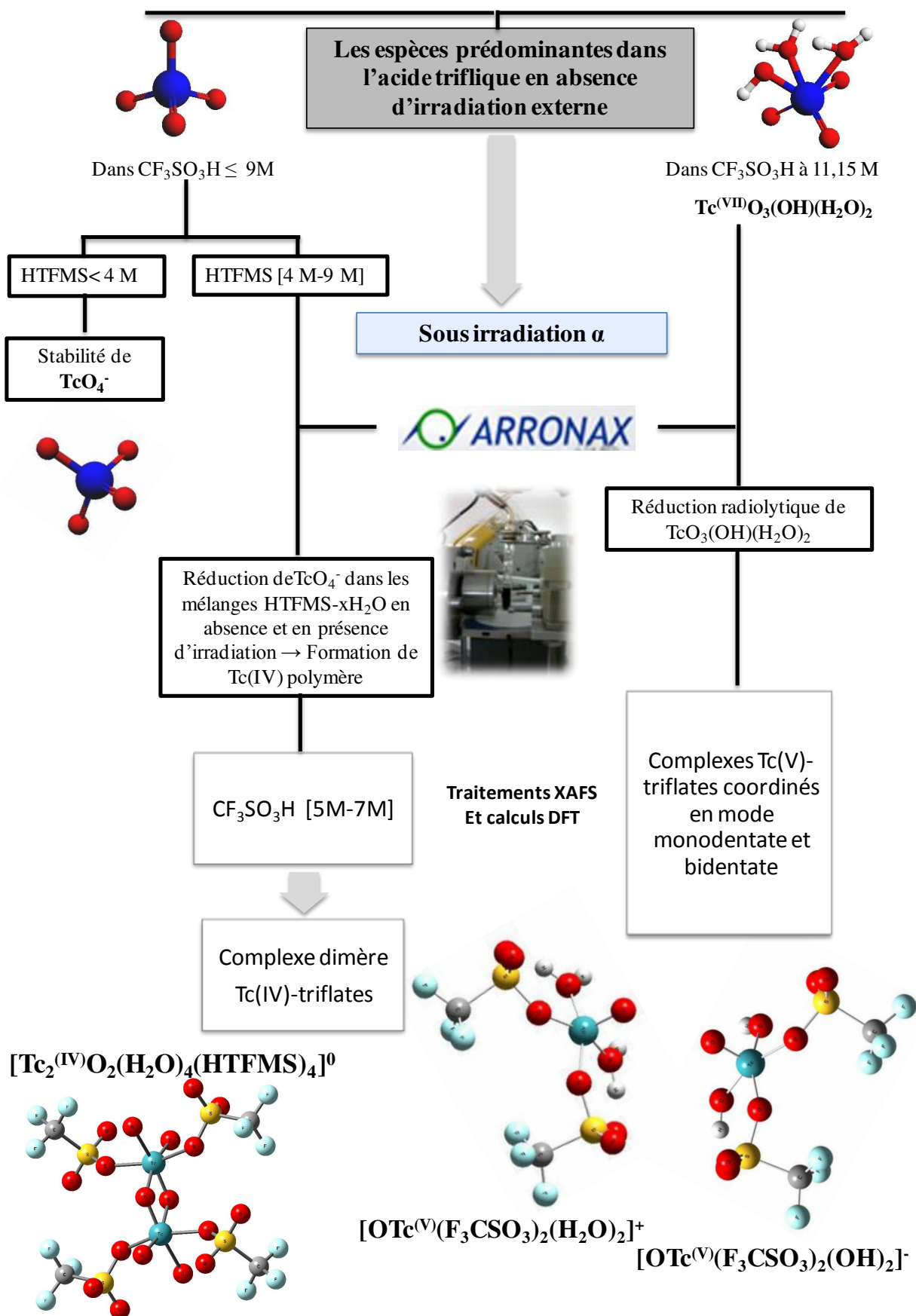


Schéma récapitulatif VI.1. Caractérisation structurale de Tc dans HTFMS en absence et en présence de rayonnements α .

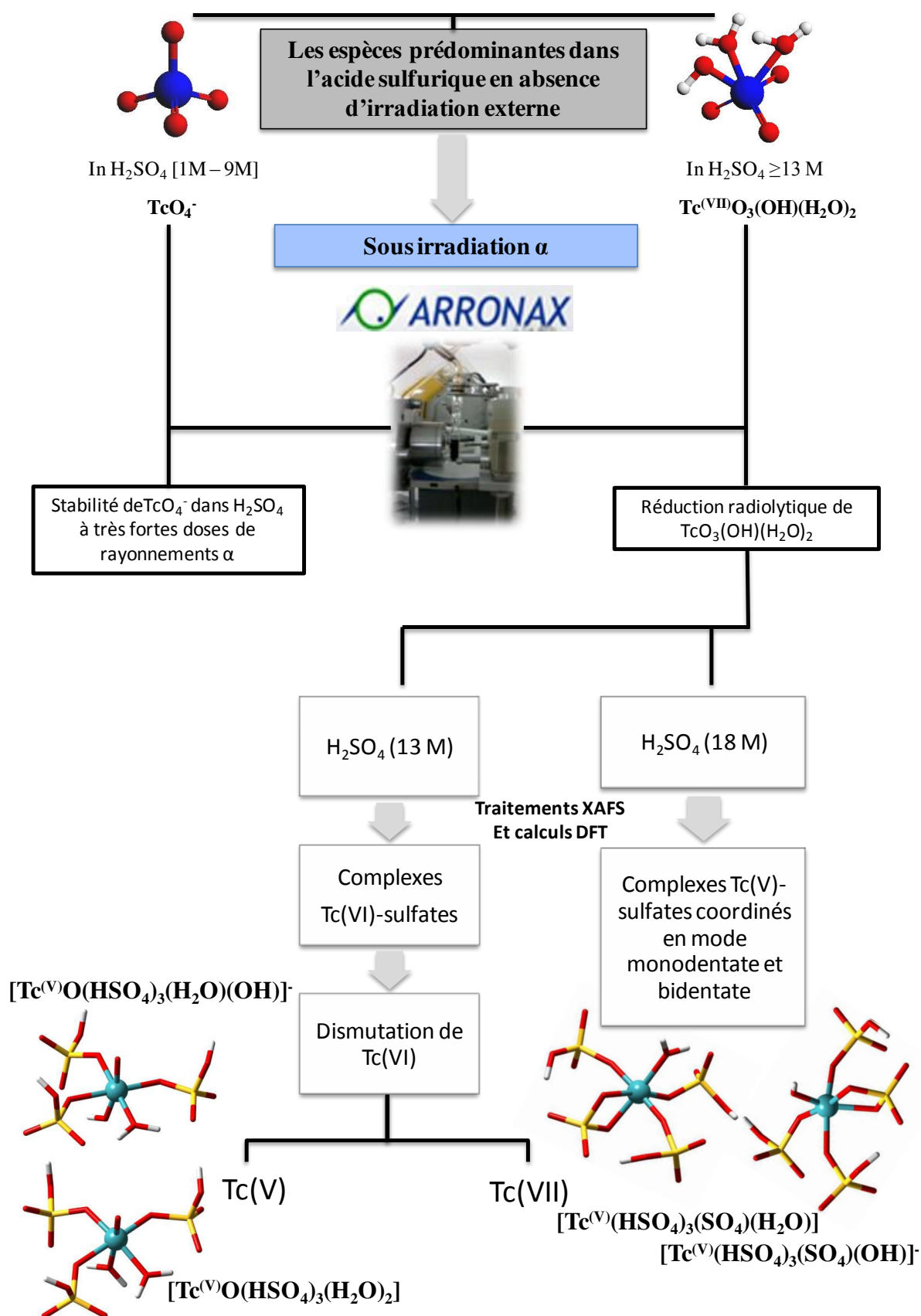


Schéma récapitulatif VI.2. Caractérisation structurale de Tc dans H_2SO_4 en absence et en présence d'irradiation α .

Conclusion générale

• Conclusion

Le technétium est un radioélément artificiel caractérisé par une chimie très riche mais aussi très complexe du fait qu'il peut avoir plusieurs degrés d'oxydation possibles (allant de -1 jusqu'à +7).

La spéciation de Tc(VII) dans des milieux fortement acides est associée à la chimie fondamentale et appliquée du technétium. Les recherches effectuées dans ce domaine permettront de mieux comprendre le comportement de Tc(VII) dans les procédés chimiques de séparation où les acides concentrés sont utilisés. Par exemple, l'acide sulfurique concentré a été utilisé afin de séparer le technétium du molybdène irradié. [Das-2002] La chimie fondamentale du technétium en milieu acide a fait l'objet de nombreuses études au sein du groupe de radiochimie au laboratoire SUBATECH. Dans ce cadre fondamental, nos travaux sont consacrés à l'étude de la spéciation du technétium en milieu fortement acide, plus précisément dans l'acide trifluorométhanesulfonique et l'acide sulfurique. Le comportement oxydo-réducteur de Tc en milieu acide a été investigué en absence et en présence de rayonnements α .

En absence de rayonnements α , les résultats spectrophotométriques montrent que les ions TcO_4^- ne sont pas stables dans les mélanges HTFMS- $x\text{H}_2\text{O}$ correspondant à des concentrations supérieures à 4 M en acide. L'enregistrement d'une bande d'absorption dans le visible autour de 500 nm est relatif à la formation d'une espèce polymère ayant la formule brute $\text{Tc}_n^{(\text{IV})}\text{O}_y^{(4n-2y)+}$. Les expériences de chauffage à reflux de Tc(VII) dans HTFMS [4M-8M] viennent confirmer l'hypothèse qui suggère que les produits de dégradation thermique formés à l'issue de la réaction fortement exothermique entre l'eau et l'acide triflique sont les réducteurs potentiels de Tc dans HTFMS. En revanche, l'étude cinétique que nous avons menée au cours de ce travail montre que la vitesse de réduction de Tc à température ambiante est d'autant plus lente que la concentration initiale en ion pertechnétate est élevée et que l'acidité de la solution est faible. En cas de quasi-absence de l'eau dans l'acide triflique concentré (11,15 M), le spectre UV-visible de Tc présente deux premières bandes respectivement à 244 nm et 287 nm et qui représentent les longueurs d'absorption de l'ion pertechnétate et une nouvelle absorption à 339 nm. Par similarité avec le spectre d'absorption de Tc(VII) dans l'acide sulfurique concentré ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 12 \text{ M}$), l'espèce formée correspond à la forme protonée de Tc(VII) de formule brute $\text{Tc}^{(\text{VII})}\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. En revanche, l'affirmation de cette structure par EXAFS n'a pu être aboutie à cause de l'instabilité de cette espèce sous le faisceau de rayons X qui subit une réduction progressive en fonction du nombre d'acquisitions.

L'étude de la spéciation du technétium dans l'acide sulfurique a été menée par Poineau et al. en absence d'irradiation. Les résultats expérimentaux ont montré la stabilité de TcO_4^- jusqu'à une concentration de 7 M en H_2SO_4 . Pour des concentrations supérieures, l'espèce protonée $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ est formée. La réaction de protonation devient totale partir de 12 M en H_2SO_4 . [Poineau-2010]

L'étude du comportement de Tc(VII) sous irradiation dans les deux acides HTFMS et H_2SO_4 a été effectuée au cyclotron ARRONAX à l'aide d'une source de particules d'hélium. Dans l'acide triflique (de 4 M à 11,15 M), les résultats enregistrés en présence de rayonnements α montrent l'instabilité de Tc(VII) pour les deux formes TcO_4^- et $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. Aux concentrations de HTFMS inférieures ou égales à 8 M, le bilan de spectrophotométrie montre une similarité entre les spectres d'absorption obtenus en absence et en présence d'irradiation α et qui correspondent à la forme polymère $\text{Tc}_n\text{O}_y^{(4n-2y)+}$. La caractérisation structurale par spectroscopie d'absorption X a été investiguée sur les deux régions spectrales XANES et EXAFS. Les résultats obtenus sont compatibles avec la formation d'un complexe dimère de Tc avec les ligands triflates. La partie XANES confirme la réduction de Tc(VII) en Tc(IV). L'exploitation des spectres EXAFS de Tc irradié dans l'acide triflique entre 5 M et 7 M contribue à l'obtention de la structure $[\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTFMS})_4]^0$. La compatibilité entre les résultats de l'ajustement et les paramètres structuraux du modèle proposé a été confirmée par simulation DFT.

Dans l'acide concentré à +98%, nous avons déduit par similarité avec les résultats spectrophotométriques de la réduction chimique de Tc (VII) dans H_2SO_4 (12 M à 18 M), que l'acide pertechnétique stabilisé en absence d'irradiation est réduit sous rayonnements α en Tc(V). Le degré d'oxydation formel +5 a été confirmé par spectroscopie XANES. A partir de l'ajustement du signal EXAFS et des calculs DFT effectués, nous avons envisagé les deux structures $[\text{OTc}(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ et $[\text{OTc}(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2(\text{OH})_2]^-$ où les ligands triflates sont coordonnés en mode monodentate avec Tc. Etant donné que les espèces anioniques sont favorisées en milieu fortement acide par rapport aux espèces cationiques et que la teneur en H_2O est très faible dans HTFMS 11,15 M (0,92), la structure $[\text{OTc}(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2(\text{OH})]^-$ peut être favorisée par rapport à $[\text{OTc}(\text{F}_3\text{CSO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

A la concentration particulière de 9 M en HTFMS, la coprésence des deux espèces TcO_4^- et $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ avant irradiation, contribue à la formation d'un mélange d'espèce de Tc réduit en Tc(IV) polymère et Tc(V) monomère. La polymérisation de Tc est probablement due à la dismutation de Tc(V) en Tc(IV) et Tc(VII) en présence de 19 % de H_2O (en pourcentage volumique) dans HTFMS 9M. Malheureusement, l'obtention d'un tel mélange ne nous permet

pas d'exploiter le spectre EXAFS. En revanche, nous avons pu identifier qualitativement par spectroscopie d'absorption UV-visible et par le signal EXAFS les deux structures de cœur cyclique $[\text{Tc}(\mu\text{-O})_2\text{Tc}]^{4+}$ et linéaire $[\text{Tc-O-Tc}]^{6+}$.

Du fait des similarités perçues entre le comportement de Tc(VII) dans les acides concentrés HTFMS et H_2SO_4 en absence d'irradiation, l'effet des rayonnements α sur Tc(VII) a été examiné. Les spectres d'absorption UV-visible de Tc, enregistrés en présence de particules α dans $\text{H}_2\text{SO}_4 < 9 \text{ M}$ montrent que TcO_4^- est stable quelque soit la dose d'irradiation. En revanche, la radiolyse α de Tc(VII) dans H_2SO_4 dont les concentrations sont comprises entre 12 M et 18 M montrent une réduction progressive de Tc(VII) en Tc(V) soit par échange de deux électrons ou bien par dismutation de Tc(VI). Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par la réduction chimique de Tc(VII) dans H_2SO_4 (13 M) avec le méthanol. ^[Poineau-2013] L'étude structurale du Technétium réduit radiolytiquement par SAX a été réalisée aux concentrations 13 M et 18 M de H_2SO_4 . A 13 M, le dosage manganimétrique suggère la réduction du technétium en Tc(VI). Etant instable en présence de H_2O , Tc(VI) est dismuté en Tc(VII) et Tc(V). L'apparition d'un préseuil vers 21048 eV dans le signal XANES justifie la réaction de dismutation de Tc(VII) dans H_2SO_4 13 M. A la concentration 18 M en H_2SO_4 , l'absence du préseuil et l'énergie du seuil d'absorption correspond à la réduction complète de Tc(VII) en Tc(V). L'analyse des spectres EXAFS confirment la formation de complexes monomères de Tc(V)-sulfates. A partir des affinements réalisés sur les différentes couches de coordination autour de Tc et des simulations DFT, nous avons proposé les structures $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{TcO}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^-$ en milieu H_2SO_4 13 M ayant le cœur $[\text{Tc}=\text{O}]^{3+}$ où tous les ligands sulfates sont coordonnés en monodentate avec le Tc. Dans H_2SO_4 18 M, le traitement du signal EXAFS révèle l'instabilité de la configuration à double liaison $[\text{Tc}=\text{O}]^{3+}$. Les structures $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{Tc}(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH})]^-$ ont été proposées avec des ligands coordonnés à la fois en modes monodentate et bidentate avec l'atome absorbeur Tc.

Pour une meilleure compréhension des mécanismes de radiolyse de Tc(VII) dans HTFMS et H_2SO_4 , des expériences supplémentaires ont été conduites. Les spectres d'absorption UV-visibles obtenus par radiolyse α des deux acides ainsi que les résultats des expériences de barbotage des solutions de Tc avec $\text{SO}_{2(\text{g})}$ dans ces conditions confirment la formation de SO_2 sous irradiation α . Des mécanismes de réduction radiolytique ont été proposés en supposant que SO_2 est le produit radiolytique susceptible de réduire Tc(VII).

L'ensemble de ces résultats contribue à une meilleure compréhension de la chimie du technétium dans des conditions extrêmes d'acidité.

- **Limites et perspectives**

La chimie du technétium en milieu acide est une chimie très complexe qui nécessite des précautions supplémentaires non seulement dans la préparation des solutions mais aussi dans l'utilisation de certaines techniques d'analyse. Les difficultés que nous avons rencontrées dans les expériences étaient principalement liées aux activités élevées du technétium ainsi qu'aux fortes acidités. En effet, l'utilisation de certaines techniques d'analyse telles que la chromatographie liquide HPLC ou bien la résonance paramagnétique électronique s'est avérée impossible dans le cas d'un radioisotope présentant une haute activité (de l'ordre de centaines de kBq jusqu'à quelques MBq) et ayant une longue période radioactive tel que le ^{99}Tc ($T_{1/2} = 211000$ ans). En outre, l'analyse qualitative et quantitative des gaz produits sous irradiation α de l'acide trifluorométhanesulfonique (HTFMS) par micro chromatographie gazeuse (μ -GC) n'a pu être effectuée du fait de la toxicité et de la corrosivité de l'acide.

La continuité de ce travail sur la chimie du technétium sous irradiation α peut s'effectuer en essayant tout d'abord de trouver des solutions alternatives à la μ -GC pour les mesures qualitatives et quantitatives des gaz radiolytiques (H_2 , O_2 , SO_2 , etc) de HTFMS. La spectroscopie d'absorption par diode accordable (TDLAS) pourrait être utilisée pour la mesure de la concentration des molécules mais également la température et/ou la pression totale ambiante du milieu gazeux en ayant recours à une analyse spectrale très sophistiquée.

Dans ce travail de thèse, nous avons proposé des mécanismes de réduction radiolytique de Tc dans l'acide triflique en se basant sur les données de la littérature et les expériences de radiolyse de HTFMS que nous avons effectuées. Afin de confirmer le processus de réduction radiolytique de Tc(VII) dans ce milieu, une étude détaillée de la chimie de HTFMS sous rayonnements s'avère nécessaire. En réalité, la radiolyse de l'acide triflique n'a jamais été explorée. La radiolyse pulsée permettra d'identifier les intermédiaires radicalaires formés et donc d'en déduire les mécanismes de réactions entre ces radicaux.

L'étude de la chimie du technétium en milieu superacide sous rayonnements peut être mieux élaborée en complétant les expériences de radiolyse α avec des irradiations par des photons γ et des particules β . La comparaison des résultats de radiolyse en fonction de la nature du rayonnement ionisant permettra par la suite de mieux détailler les mécanismes de réduction radiolytique de Tc dans HTFMS.

Enfin, une étude de la réduction de Tc(VII) par voie électrochimique pourra être entreprise afin de pouvoir compléter la comparaison que nous avons établit dans ce travail entre les différents voies de réduction chimique, thermique et radiolytique de Tc(VII). La spectroélectrochimie UV-visible, basée sur le couplage d'une cellule d'électrolyse à la technique d'absorption UV-visible, pourrait être utilisée pour cette étude. Elle permettra de suivre in situ la réduction de Tc(VII) en fonction du temps.

Bibliographie

- [**Agha-1979**] Agha, N. H.; Al-Hilli, A. M.; Hassen, H. A. A new technetium-99m-EDTA complex production technique for renal studies. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1979**, 30(6), 353-358.
- [**Alberto-1990**] Alberto, R.; Anderegg, G.; Albinati, A. Synthesis and X-ray structure of a new Tc(IV) oxalate complex : $K_4[(C_2O_4)_2Tc(\mu-O)_2Tc(C_2O_4)_2].3H_2O$. *J. Inorg. Chim. Acta.* **1990**, 178(1), 125-130.
- [**Alberto-1999**] Alberto, R.; Schibli, R.; Waibel, R.; Abram, U.; Schubiger, A. P. Basic aqueous chemistry of $[M(OH_2)_3(CO)_3]^+$ (M=Re, Tc) directed towards radiopharmaceutical application. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 901-919.
- [**Alberto-2003**] Alberto, R. Technetium. In *comprehensive coordination chemistry*. II.J. A. McCleverty, T. J. Mayer, ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. **2003**, vol. 5, p. 136.
- [**Alliot-2009**] Alliot, I.; Alliot, C.; Vitorge, P.; Fattahi M. Speciation of technetium in bicarbonate media. *J. Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43(24), 9174-9182.
- [**Almahamid-1995**] Almahamid, I.; Bryan, J. C.; Bucher, J. J.; Burrell, A. K.; Edelstein, N. M.; Hudson, E. A.; Kaltsoyannis, N.; Luckens, W. W.; Shuh, D. K.; Nitsche, H.; Reich, T.: Electronic and structure investigations of technetium compounds by X-Ray absorption spectroscopy. *J. Inorg. Chem.* **1995**, 34, 193-198.
- [**Anderson-1992**] Anderson, K; Evans, S; Albinsson, Y. Diffusion of radionuclides in sediments-in situ studies. *J. Radiochim. Acta.* **1992**, 58/59, 321-327.
- [**Andre-1991**] Andre, D; Häßermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *J. Ther. Chim. Acta.* **1991**, 77(2), 123-144.
- [**Archer-1989**] Archer, C. M.; Dilworth, J. R.; Kelly, J. D.; McPartlin, M. The synthesis and structure of a technetium nitride cation and tetrabromotechnetate (II) anion in $[TcBr(N)(bipy)_2][TcBr_4](bipy=2,2'-bipyridyl)$. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, 27, 375-376.
- [**Aschoff-1860**] H. Aschoff. Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Uebermangansäure. *Annalen der Physik und Chemie. Annalen der Physik.* **1860**, 187(10), 217-229.
- [**Audi-2012**] Audi, G.; Wang, M.; Wapstra, A. H.; Kondev, F. G.; MacCormick, M.; Xu X.; Pfeiffer, B. The AME 2012 atomic mass evaluation. *Chin. Phys. C.* **2012**, 36(12), 1287-1602.
- [**Bailey-1965**] Bailey, M. F.; Dahl, L. F. The crystal structure of ditechneum decacarbonyl. *J. Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1140-1145.
- [**Bantignies-2011**] Initiation à la spectroscopie d'absorption X-EXAFS. Stage à Montpellier, **06-10 juin 2011**.
- [**Barone-1998**] Barone, V.; Cossi, M. Quantum of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1995-2001.

- [Becke-1993]** Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98(7), 5648-5652.
- [Ben Said-1999]** Ben Said Katy. Contribution à l'étude des réactions d'oxydoréduction et à la spéciation du technetium en milieu chloré et carbonate. Thèse de doctorat présentée et soutenue le 30 novembre 1999.
- [Ben Said-2000]** Ben Said, K.; Fattahi, M.; Musikas, Cl.; Revel, R.; Abbé, J. Ch. The speciation of Tc(IV) in chloride solutions. *J. Radiochimica Acta*, **2000**, 88, 567-571.
- [Ben Said-2001]** Ben Said, K.; Seimbille, Y.; Fattahi, M.; Houee-Lévin, C.; Abbé, J. C. Gamma radiation effects on potassium pertechnétate in carbonate media. *J. Appl. Radiat. Isot.* **2001**, 54, 45-51.
- [Berlett-2000]** Berlett, B. S.; Levine, R. L.; Stadtman, E. R. Use of isobestic point wavelength shifts to estimate the fraction of a precursor that is converted to a given product. *J. Analytical Biochemistry*. **2000**, 287(2), 329-333.
- [Betts-1970]** Betts, J. and Cherniak, E. A. Radiolysis of trifluoroacetic acid. *Canadian Journal of Chemistry*, **1970**, 49(20), 3389-3393.
- [Box-1965]** Box, W. D. Electrodeposition of ^{99}Tc metal. *Nucl. Appl.* **1965**, 1, 155-157.
- [Brice-1956]** Brice, T. J.; Trott, P. W. (1956). US. Patent 2732398.
- [Bryan-1975]** Bryan, P. S.; Dabrowiak, J. C. Synthesis and characterization of manganese complexes containing a synthetic macrocyclic ligand. *J. Inorg. Chem.* **1975**, 14(2), 296-299.
- [Burgi-1981]** Burgi, B.; Andereeg, G.; Blaustein, P.: Characterization, and crystal, molecular, and electronic structure of $[(\text{H}_2\text{EDTA})^{\text{IV}}\text{Tc}(\mu\text{-O})_2^{\text{IV}}\text{Tc}(\text{H}_2\text{EDTA})].5\text{H}_2\text{O}$. A 3.33 Å Tc-Tc distance which may represent a bond. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3829-3834.
- [Cartledge-1956]** Cartledge, G. H. The mechanism of the inhibition of corrosion by pertechnetate ion. The reversibility of the inhibiting mechanism. *J. Phys. Chem.* **1956**, 60(1), 28-32.
- [Chatt-1964]** Chatt, J.; Garforth, J. D.; Johnson, N. P.; Rowe, G. A. J. Nitrido and arylimido complexes of rhenium. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1012-1020.
- [Chatterjee-1991]** Chatterjee, M.; Banerjee, S. Functionalization of hydroxy compounds with nitrilotriacetic acid for technetium-99m chelation: excretory properties of the radiolabelled chelates. *J. Rad. Appl. Instrum. B.* **1991**, 18(3), 263-274.
- [Chen-2000]** Chen, F.; Burns, P. C.; Ewing R. C. Near-field behaviour of ^{99}Tc during the oxidative alteration of spent nuclear fuel. *Journal of nuclear materials*. **2000**, 278 (2-3), 225-232.

[Cobble-1964] Cobble J. W. Analytical Chemistry of Technetium, Part II, Chap. 43 Treatise on Analytical Chemistry (Edited by I. M. Kolthoff and P. J. Elving). Interscience, New York: **1964**.

[Corkum-1978] Corkum, R.; Milne, J. The density, electrical conductivity, freezing point, and viscosity of mixtures of trifluoromethanesulfonic acid and water. *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 1832-1835.

[Cosner-1984] Cosner, K. R.; Despain, K. H.; Truran, J. W. On the production of technetium in thermally pulsing red giant stars. *Astrophys. J. Part 1.* **1984**, 283, 313-315.

[Costa-2011] Costa, C.; Vandenborre, J.; Crumière, F. ; Blain, G. ; Essehli, R. ; Fattahi, M. Chemical dosimetry during alpha irradiation : A specific system for UV-Vis in situ measurement. *Am. J. Anal. Chem.* **2011**, 3, 6-11.

[Coulombel-2005] Coulombel, L; Duñach, E. Cycloisomerization of Olefinic Carboxylic Acids Catalyzed by Trifluoromethanesulfonic Acid. *Synt. Commun.* **2005**, 33(1), 153-160.

[Crumière-2013] Crumière, F.; Vandenborre, J.; Essehli, R.; Blain, G.; Barbet, J.; Fattahi, M. LET Effects on the Hydrogen Production Induced by the Radiolysis of Pure Water. *J. Radiat. Phys. Chem.* **2013**, 82, 74-79.

[Das-2002] Das, S.; Chattopadhyay, M. K.; Sarkar, B. R.; Ramamoorthy, N. Separation of pertechnetate from molybdate by anion-exchange chromatography: Recovery of ^{99m}Tc from (n, γ) ^{99}Mo and suitability for use in central radiopharmacy (CRPh). *J. Radiochim. Acta.* **2002**, 90, 417-421.

[Davison-1982] Davison, A.; Jones, A. G. The chemistry of technetium (V). *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1982**, 33(10), 875-881.

[Deutsch-1978] Deutsch, E.; Heinman, W. R.; Hurst, R.; Sullivan, J. C.; Mulac, W. A.; Gordon, S. Production, detection and characterization of transient hexavalent technetium in aqueous alkaline media by pulse radiolysis and very fast scan cyclic voltammetry. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 23, 1038-1040.

[Dunning-1976] Dunning, T. H; Schaefer, H. F.; Berne, B. J.; Segal, G. A. *Modern Theoretical Chemistry*; Plenum Press: New York, **1976**, 1-28.

[Eakins-1963] Eakins, J. D.; Humphries, D. G. Preparation of technetium metal. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25(6), 737.

[Echevarria-1997] Echevarria, G.; Vong, P. C.; Leclerc-Cessac, E. ; Morel; J. L. Bioavailability of technetium-99 as affected by plant species and growth, application form, and soil incubation. *J. Environ. Qual.* **1997**, 26, 947-956.

[Faggiani-1980] Faggiani, R.; Lock, C. J. L.; Pocé J. The structure of ammonium pertechnetate at 295, 208 and 141 K. *J. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1980**, 36, 231-233.

- [Fergusson-1959]** Fergusson J. E.; Nyhlom R.S. (1959). New oxidation states of technetium. *Nature*. **1959**, 183, 1039-1040.
- [Gary-1981]** Gary, D. M.; Harry, J. Svec (1981). Characterization of decacarbonylmanganesetechetium and decacarbonyltechnetiumrhenium. *J. Inorg. Chem.* **1981**, 20 (10), 3445–3447.
- [Gaussian 09]** Site bibliographique officiel de Gaussian le 09, mis à jour le 08 juillet **2013** [consulté le 10 juillet 2013]. Disponible sur : <http://www.gaussian.com>
- [Gorski-1969]** Gorski, B.; Koch H. Zur chemie des Technetium in WäBriger Lösung-I. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 3565-3571.
- [Gramstad-1956]** Gramstad, T.; Haszeldine, R. N. Perfluoroalkyl derivatives of sulfure. Part IV. Perfluoroalkanesulphonic acids. *J. Chem. Soc.* **1965**, 173-180.
- [Grassi-1978]** Grassi, J. ; Rogelet, P. ; Devynck, J. ; Trémillon B. Radiopolarography of technetium (VII) in acidic medium. *J. Electroanal. Chem.* **1978**, 88 (1), 97-103.
- [Grassi-1979]** Grassi, J.; Devynck, J.; Trémillon B. Electrochemical studies at a mercury electrode. *J. Anal. Chim. Acta.* **1979**, 107, 47-58.
- [Guerman-1995]** Guerman, K. E.; Kosareva, I. M.; Peretroukhin, V. F.; Savushkina; M. K. Experimental study of Tc-99 sorption by the basic minerals and rocks during the disposal of nuclear wastes. Institute of Physical Chemistry RAS Leninsky pr. 31, 117915. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation-ASME. **1995**.
- [Guest-1972]** Guest; A.; Lock, C. J. L. Technetium chlorides and oxochlorides. *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 1807.
- [Haszeldine-1954]** Haszeldine, R. N.; Kidd M. Perfluoroalkyl derivatives of sulfure. Part I. Trifluoromethanesulphonic. *J. Chem. Soc.* **1954**, 4228-4232.
- [Heller-Grossman-1981]** Heller-Grossman, L.; Abrashkin, S.; Shafferman, A.; Davis, M.A.; Taube, R. A. ^{99m}Tc generators. II. Physico-chemical factors in the radiolytic reduction of pertechnetate. *App. Rad. Iso.* **1981**, 32, 501-506.
- [Hileman-1962]** Hileman, J. C; Huggins, D. H; Kaesz, H. D. Derivatives of technetium carbonyl. Synthesis and properties of the carbonyl halides and the pentacarbonyl hydride. *J. Inorg. Chem.* **1962**, 1 (4), 933–938.
- [Horányi-1992]** Horányi, G.; Bakos, I.; Szabo, S.; Rizmayer, E. M. New observations in the field of the electrochemistry of technetium and rhenium: electrocatalytic of ClO₄⁻ ions at electrosorbed and electrodeposited Tc and Re layers in acid medium. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 337, 365-369.
- [Hurst-1981]** Hurst, B.W.; Heinman, W. R.; Deutsch, E. Technetium electrochemistry.1. Spectro-electrochemical studies of halogen, diars, and dipho complexes in non aqueous media. *J. Inorg. chem.* **1981**, 20, 3298-3303.

[Jaeschke-1987] Jaeschke, W. A.; Herrmann, G. J. Chapter 12: SO₂ Oxidation by Hydrogen Peroxide in Suspended Droplets. The Chemistry of Acid Rain. In American Chemical Society **1987**, 349, 142–157.

[Johnansen-1988] Johnansen B.; Spies H. Progress and problems in the chemistry of technetium-99m tracers. *Isotopenpraxis*. **1988**, 24, 449-454.

[Kaden-1981] Kaden, L.; Lorenz, B. ; Schmidt, K.; Sprinz, H.; Wahren, M. Nitridokomplexe des technetium(V). *Isotopenpraxis*, **1981**, 17, 174-175.

[Kenna-1961] Kenna, B. T.; Kuroda, P. K. Isolation of naturally occurring technetium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 23(1-2), 142-144.

[Kenna-1964] Kenna B. T.; Kuroda P. K. Technetium in nature. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26(4), 493-499.

[Kirchoff-1987] Kirchoff, J. R.; Heinmann, W. R.; Deutch, E. Technetium electrochemistry. 4. Electrochemical and spectroelectrochemical studies on the bis(tertiary phosphine or arsine (D))rhenium(III) complexes, trans-[ReD₂X₂]⁺ (X = Cl, Br). Comparison with the technetium(III) analogues. *J. Inorg. Chem.* **1987**, 26 (19), 3108-3113.

[Kryuchkov-1986] Kryuchkov, S. V.; Grigor'ev, M. S.; Kuzina, A. F.; Guley, B. F.; Spitsyn, V. I. Structure of potassium hexachloroditechnetate (II)- The first complex with a metal-metal "quintuple" bond *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. (Engl. Transl.)*. **1986**, 288, 147-150.

[Kuhns-1988] Jonathan David Kuhns. The synthesis and characterization of a rhenium triflate complex, dirhenium bridging hydrido complex and a diruthenium, cobalt mixed-metal sulfido complex. Thesis (M.S.) University of South Carolina, **1988**.

[Lawson-1984] Lawson, B. L.; Scheifers, S. M.; Pinkerton, T. C. The electrochemical reduction of pertechnétate at carbon electrodes in aqueous non-complexing acid media. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* **1984**, 177(1-2), 167-181.

[Leavson-1983] William Levason, J. Steven Ogden and Jeremy W. Turff Infrared and ultraviolet-visible spectroscopic studies on manganese heptoxide (Mn₂O₇). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 2699-2702.

[Lee-1988] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-789.

[Lefort-1963] Lefort, M. Oxydo-réduction du couple TcO₂-TcO₄⁻ en solutions diluées sous l'effet du rayonnement gamma. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 882-884.

[Lefort-1969] Lefort, M. Bulletin de la société chimique de France, 882, (**1969**).

[Libson-1988] Libson, K.; Doyle, M. N.; Thomas, R. W.; Nelesnik, T; Woods, M.; Sullivan, J. C.; Elder, R. C.; Deutsch, E. Structural and kinetic investigations of a Tc(III)/Tc(II) redox

couple. X-ray crystal structures of trans-[TcII(DPPE)₂Cl₂] and trans-[TcIII(DPPE)₂Cl₂]NO₃, where DPPE=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane. J. Inorg. Chem. **1988**, 27(20), 3614-3619.

[**Libson-1989**] Libson, K.; Sullivan, J. C.; Mulac, W.A.; Gordon, S.; Deutsch, E. Pulse radiolysis studies on pertechnetate and perrhenate in aqueous media. Decay of the technetium (VI) transient. J. Inorg. Chem. **1989**, 28(2), 375-377.

[**Linder-1986**] Linder, E. K.: Aminocarboxylate complexes of technetium. Thesis, **1986**. Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Chemistry.

[**Linder-1989**] Linder, E. K.; Dewan, J. C.; Davison, A. Technetium bis(μ-oxo) dimers of 1,4,7-triazacyclonane-N,N',N''-triacetate (TCTA). Synthesis and characterization of [(TCTA)Tc(μ-O)₂Tc(TCTA)]ⁿ⁻ (n = 2, 3) and the crystal structure of Ba₂[(TCTA)Tc(μ-O)₂Tc(TCTA)](ClO₄).9H₂O. J. Inorg. Chem. **1989**, 28(20), 3820-3825.

[**Lipowska-2009**] ^{99m}Tc(CO)₃-Nitrilotriacetic acid: A new renal radiopharmaceutical showing pharmacokinetic properties in rats comparable to those of ¹³¹I-OIH. J. Nucl. Med. **2009**, 50(3), 454-460.

[**Liu-2005**] Liu, X.; Poineau, F.; Fattahi, M.; Grambow, B.; Vichot, L. Speciation of Tc (IV) in chloride solutions by capillary electrophoresis. J. Radiochim. Acta. **2005**, 93, 305-309.

[**Liu-2007**] Liu, Y.; Terry, J.; Jurisson, S. Pertechnetate immobilization in aqueous media with hydrogen sulfide under anaerobic and aerobic environments. J. Radiochim. Acta, **2007**, 95, 717.

[**Loeffler-2011**] Loeffler, M. J.; Hudson, R. L.; Moore, M. H.; Carlson, R. W. Radiolysis of Sulfuric Acid Monohydrate, and Sulfuric Acid Tetrahydrate and its Relevance to Europa. Icarus. **2011**, 215, 370-380.

[**Luckens-2006**] Lukens, Wayne W.; David, K. S.; Norman C. S.; Kenneth R. A. Behavior of Technetium in Alkaline Solution: Identification of Non-Pertechnetate Species in High-Level Nuclear Waste Tanks at the Hanford Reservation. Book of nuclear waste management. **2006**, 17, 302-318.

[**Martin-1981**] Martin, L. R.; Damschen, D. E. Aqueous Oxidation of Sulfur Dioxide by Hydrogen Peroxide at Low pH. Atmos. Environ. (1967-1989). **1981**, 15(9), 1615-1621.

[**Mazzi-1980**] Mazzi, U.; Roncari, E.; Seeber, R.; Mazzochin, G. A. Voltammetric behaviour of technetium complexes with π-acceptor legands in aprotic medium. III. Oxidation of technetium (I) complexes with phosphine and carbon monoxide ligands. J. Inorg. Chim. Acta. **1980**, 41, 95-98.

[**Mazzi-1989**] Mazzi Ulderico. The coordination chemistry of technetium and its intermediate oxidation states. Polyhedron. **1989**, 8, 1983-1688.

[**Mazzocchin-1974**] Mazzocchin, G. A.; Magno, F.; Mazzi, U.; Portanova, R. Voltammetric behaviour of aqueous technetate (VII) ion. J. Inorg. Chim. Acta. **1974**, 9, 263-268.

[**Muenze-1975**] Muenze, R. Isotopenpraxis. **1975**, 11, 29.

- [Newville-2001]** Newville, M. IFFEFIT: Interactive EXAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Radiation*. **2001**, 8, 322 – 324.
- [Owunwanne-1977]** Owunwanne, V.; Marinsky, J.; Blau, M. Charge and nature of technetium species produced in the reduction of pertechnétate by stannous ion. *J. Nucl. Med.* **1977**, 18, 1099-1105.
- [Pihlar-1979]** Pihlar, B. Electrochemical behaviour of technetium (VII) in acidic medium. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 102, 351-365.
- [Pikaev-1977]** Pikaev, A. K.; Kryuchkov, S. V.; Kuzina, A. F.; Spitsyn, V. I. Pulsed radiolysis of neutral aqueous solutions of potassium pertechnetate. **1977**. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect.* 236, 992-995.
- [Pikaev-1996]** Pikaev, A. K.; Gogolev, A. V.; Kryutchkov, S. V.; Shilov, V. P.; Chulkov, V. N. Radiolysis of actinides and technetium in alkaline media. **(1996)** Editor: Richland, Wash.:Westinghouse Handford Company.
- [Poineau-2004]** Frédéric Poineau. Mécanismes de condensation du technétium tétravalent en milieu chloré. Thèse de doctorat de l'université de Nantes en radiochimie soutenue le **08 octobre 2004**.
- [Poineau-2005]** Poineau, F.; Fattahi, M.; Grambow, B. Chemical behaviour of Tc (IV) complexes under alpha irradiation in chloride media. *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2005**, 6 (3), 237-241.
- [Poineau-2006]** Poineau F.; Fattahi M.; Montavon G.; Grambow B. Condensation mechanisms of tetravalent technetium in chloride media. *J. Radiochim. Acta.* **2006**, 94, 291-299.
- [Poineau-2010]** Poineau, F.; Weck, P.; German, K.; Maruk, A.; Kirakosyan, G.; Lukens, W.; Rego, D.; Sattelberger, A.; Czerwinski, K. R. Speciation of heptavalent technetium in sulfuric acid: structural and spectroscopic studies. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8616-8619.
- [Poineau-2013]** Poineau, F.; Burton-Pye, B. P.; Maruk, A.; Kirakosyan, G.; Denden, I.; Rego, D. B.; Johnstone, E. V.; Sattelberger, A. P.; Fattahi, M.; Francesconi, L. C.; German, K. E.; Czerwinski, K. R. On the nature of heptavalent technetium in concentrated nitric acid and perchloric acid. *J. Inorg. Chim. Acta.* **2013**, 398(24), 147-150.
- [Poineau-2013']** Poineau, F.; Weck, P. F.; Burton-Pye, B. P.; Denden, I.; Kim, E.; Kerlin, W.; German, K. E.; Fattahi, M.; Francesconi, L. C.; Sattelberger, A. P.; Czerwinski, K. R. Reactivity of Pertechnetic Acid with Methanol in Sulfuric Acid: Technetium Sulfates Complexes Revealed by X-ray Absorption Spectroscopy and First Principles Calculations. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 4348-4352.
- [Rard-1983]** Rard, J. A. Critical review of the chemistry and Thermodynamics of technetium and some of its inorganic compounds and aqueous species. UCRL-53440, Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, Livermore. **1983**.

[Rard-1999] Rard, J. A.; Rand M. R.; Anderegg G.; Wanner H. Chemical Thermodynamics 3: Chemical Thermodynamics of Technetium. North-Holland, Elsevier Science Publishing Company, Inc., New York, **1999**.

[Rard-2005] Rard, J. A. Current status of the thermodynamic data for technetium and its compounds and aqueous species. *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2005**, 6(3), 197-204.

[Riedel-2011] Riedel, P. J.; Arulsamy, N.; Mehn, M. P. Facile routes to manganese (II) triflate complexes. *Inorg Chem Commun.* **2011**, 14(5), 734–737.

[Robert-1989] Robert, A. Malaney. Production of technetium in red giants by γ -ray-induced fission. *Nature*, **1989**, 337, 718 – 720.

[Rothe-1012] Rothe, J.; Butorin, S.; Dardenne, K.; Denecke, M. A.; Kienzler, B.; Löble, M.; Metz, V.; Seibert, A.; Steppert, M.; Vitova, T.; Walther, C.; Geckeis, H. The INE-Beamline for actinide science at ANKA. *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, 83 (4), 043105.

[Rowland-2002] Rowland, G. A.; Van Eldik, R.; Philips, L. F. Photochemistry of Concentrated Sulfuric Acid in the Presence of SO₂ and Fe (II), and Implications for the Cloud Chemistry of Venus. *J. Photochem. Photobiol., A.* **2002**, 153, 1-10.

[Rulfs-1967] Rulfs, C. L.; Pacer, R. A.; Hirsch, R. F. Technetium chemistry, oxidation states and species. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 681-691.

[Russel-1977] Russel, D. Carrier electrochemistry of pertechnetate application to radiopharmaceutical labeling by controlled potential electrolysis at chemically inert electrodes. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1977**, 28 (3), 241-249.

[Russell-1978] Russell, C. D.; Cash A. G. (1978). Polarographic reduction of pertechnetate. *J. Electroanal. Chem.* **1978**, 92, 85-99.

[Russell-1979] Russell, C. D.; Cash, A. G. Complexes of Technetium with Pyrophosphate, Etidronate, and Medronate. *J. Nucl. Med.* **1979**, 20 (6), 532-537.

[Russell-1980] Russell, C. D.; Speiser, A. G. Complexes of Technetium with hydroxycarboxylic acids: gluconic, glucoheptonic, tartaric and citric. *J. Nucl. Med.* **1980**, 21 (11), 1086-1090.

[Sawatsky-1991] Sawatsky, N. G.; Oscarson, D. W. Diffusion of technetium in dense bentonite under oxidizing and reducing conditions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **1991**, 55(5), 1261-1267.

[Schwarz-1959] Harold A. Schwarz; Caffrey, J. M.; Scholes, G. Radiolysis of Neutral Water by Cyclotron Produced Deuterons and Helium Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81(8), 1801-1809.

[Schwochau-1962] Schwochau, K. ; Herr, W. Complex chemistry of technetium II: preparation and properties of potassium cyanotechnetate (I). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1962**, 319, 148-158.

[Schwochau-1981] Schwochau, K. Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie. G. Breuer, ed. Encke, Stuttgart, **1981**, 3, p.1598.

[Seifert-1992] Seifert, S.; Muenze, R.; Leibnitz, P.; Reck, G.; Stach, J. Preparation, characterization and crystal structure of a mixed ligand complex of technetium with DPPE and oxalic acid : oxalato-bis(1,2 bis(diphenylphosphino)ethane)technetium(II). *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, 193(2), 167-172.

[Sekine-2002] Sekine, T.; Narushima, H.; Kino, Y. ; Kudo, H.; Lin, M.; Katsumura, Y. Radiolytic formation of Tc(IV) oxide colloids. *J. Radiochim. Acta.* **2002**, 90(9), 611-616.

[Sekine-2004] Sekine, T.; Narushima, H.; Suzuki, T.; Takayama, T. ; Kudo, H.; Lin, M.; Katsumura, Y. Technetium (IV) oxide colloids produced by radiolytic reactions in aqueous pertechnetate solution. *J. Colloids Surf., A.* **2004**, 249, 105-109.

[Shwochou-1973] Schwochau, K.; Astheimer, L.; Schenk, H. J. Thiacyanato-komplexe des 4- und 5-wertigen technetiums. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 2249.

[Sundrehagen-1979] Sundrehagen , E. Polymer formation and hydrolysis of ⁹⁹Tc. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1979**, 30, 739-743.

[Trop-1980] Trop, H. S.; Jones, A. G.; Davison, A. Technetium cyanide chemistry: synthesis and characterization of technetium(III) and -(V) cyanide complexes. *J. Inorg. Chem.* **1980**, 19(7), 1993-1997.

[Tumanova-2008] Tumanova, D. N.; German, K. E.; Peretrukhin, V. F.; Academician Tsivadze A. Yu. Formation of technetium peroxides in anhydrous sulfuric acid. *J. Dokl. Phys. Chem.* **2008**, 420, 114-117.

[Vichot-2001] Laurent Vichot. Spéciation du technétium en milieu chloro-sulfaté. Contribution à l'étude des effets de la radiolyse. Thèse soutenue le **30 novembre 2001**.

[Vichot-2002] Vichot, L.; Ouvrard, G.; Montavon, G.; Fattahi, M.; Musikas C.; Grambow, B. XAS study of technetium polymer formation in mixed sulphate/chloride media. *J. Radiochim. Acta.* **2002**, 90, 575-579.

[Vichot-2003] Vichot, L.; Fattahi, M.; Musikas, C.; Grambow, B. Tc(IV) chemistry in mixed chloride/sulphate media. Formation of polyoxometallic species. *J. Radiochim. Acta.* **2003**, 91, 263-271.

[Vongsouthi-2009] Vongsouthi Nicolas. Spéciation du technetium-99 en milieu acide non-complexant: effet Eh-pH. Thèse de doctorat présentée et soutenue publiquement le 07 mai **2009**.

[Warwick-2007] Warwick, P.; Aldridge, S.; Evans, N.; Vines, S. The solubility of technetium at high pH. *J. Radiochim. Acta.* **2007**, 95, 709-716.

[Wildung-2000] Wildung, R. E.; Gorby, Y. A.; Krupka, K. M.; Hess, N. J.; Li, S. W.; Plymale, A. E.; McKinley, J. P.; Fredrickson, J. K. Effect of Electron Donor and Solution

Chemistry on the Products of the Dissimilatory Reduction of Technetium by *Shewanella putrefaciens*. J. Appl. Environ. Microbiol. **2000**, 66, 2452-2460.

[Ziegler-1985] Ziegler, J. F.; Biersack, J. P.; Littmark, U. The Stopping and Range of Ions in Matter. Pergamon Press, New York, **1985**.

[Ziegler-2010] Ziegler, J. F.; Ziegler, M. D.; Biersack, J. P.; Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 268 (**2010**) 1818–1823.

[Zodda-1982] Zodda, J. P.; Heinman, W. R.; Gilbert, T. W.; Deutsch, E. Quantitative determination of pertechnetate by high performance liquid chromatography with UV detection. J. Chromatography. **1982**, 227, 249-255.

Annexes

Annexe I. Réduction du technétium par SO_{2(g)}-système de barbotage

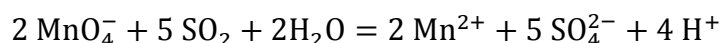
La réduction chimique de Tc a été effectuée par réaction avec un gaz pure de SO₂. Le montage de l'expérience est illustré dans la figure A.1.



Figure A.1. Dispositif expérimental du système de barbotage avec SO_{2(g)}.

Du fait de la toxicité et de la corrosivité du dioxyde de soufre, des mesures de protection supplémentaires ont été mises en œuvre en plaçant un système de piégeage du gaz en excès et un détecteur de SO_{2(g)} afin de contrôler toute éventuelle fuite.

Le système de bullage monté est un système fermé. L'étanchéité du dispositif est assurée par un ensemble de tuyaux de connexion et de raccords. La solution est tout d'abord barbotée avec le gaz réducteur, l'excès de SO₂ est ensuite récupéré dans une solution concentrée de permanganate. En effet, les solutions aqueuses de MnO₄⁻ sont utilisées comme solutions de piégeage de SO_{2(g)} par réaction d'oxydoréduction. En présence de MnO₄⁻ dans l'eau, le dioxyde de soufre (IV) est oxydé en S^(VII)O₄²⁻. Cette oxydation contribue à une acidification progressive de la solution aqueuse de MnO₄⁻ qui subit une réduction en Mn²⁺ en milieu acide. La réaction peut être suivie par la décoloration de la solution de MnO₄⁻ initialement violette. L'équation de la réaction d'oxydoréduction est la suivante :



Afin de s'assurer que tout l'excès de SO₂ est oxydé, nous avons eu recours à un système à double piégeage de gaz en utilisant une deuxième solution de MnO₄⁻ moins concentrée que la première. La stabilité de la coloration violette dans le deuxième flacon montrera que tout l'excès de SO_{2(g)} est piégé dans le premier flacon.

Annexe II. Construction du signal XAS d'un modèle théorique par le logiciel FEFF

Le calcul par le logiciel FEFF d'un spectre d'absorption X relatif à un composé donné, au sens de la contribution EXAFS nécessite de connaître l'ensemble des positions des atomes contenus dans une sphère de rayon r autour de l'atome absorbeur. L'exemple du modèle théorique $\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ présenté dans la figure A.2 donne les différents paramètres à faire entrer dans un fichier de type FEFF.inp.

TITLE Tc2O2(H2O)4 (CF3SO3)4						
EDGE K 1.0						
CONTROL 1 1 1 1 1 1						
PRINT 1 0 0 0 0 3						
RMAX 5 ←						Valeur du rayon de la sphère étudiée
EXAFS						
POTENTIALS						
0 43 Tc						
1 43 Tc						
2 8 O						
3 8 O						
4 8 O						
5 16 S						
6 8 O						
ATOMS						
0	0	0	0	Tc	0	Coordonnées spatiales xyz indiquant les positions des atomes autour de l'absorbeur Tc
0.277506	-1.434554	-0.980146	2	O	1.759443361	
0.179201	-1.567812	1.26339	3	O	2.021460303	
-2.023783	-0.080232	0.313778	3	O	2.049534444	
1.962703	0.567032	0.353267	3	O	2.073288675	
-0.066547	1.15113	-1.873707	4	O	2.200069704	
-0.155271	1.307253	1.871889	4	O	2.288446617	
0.460854	-3.008984	0.292293	1	Tc	3.058072321	
2.576666	1.957092	0.060173	5	S	3.23620728	
-3.187212	0.540531	-0.517371	5	S	3.273861153	
-2.728373	1.587625	-1.446984	6	O	3.472511348	
2.378986	2.392105	-1.333543	6	O	3.627682132	
END						

Figure A.2. Fichier FEFF.inp pour calculer le spectre EXAFS du composé $\text{Tc}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$.

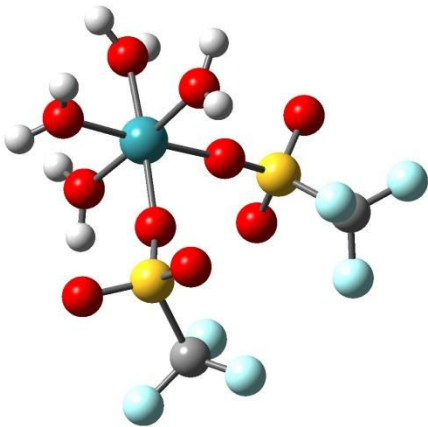
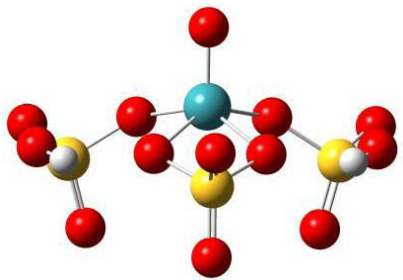
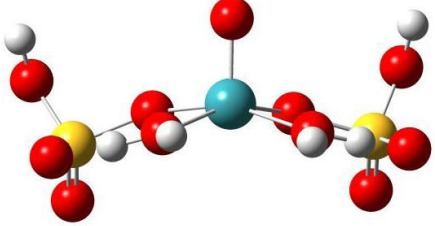
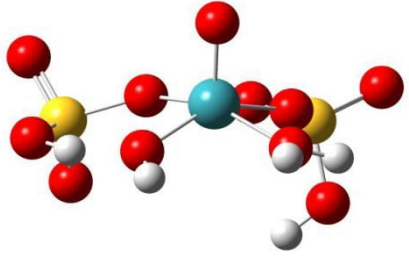
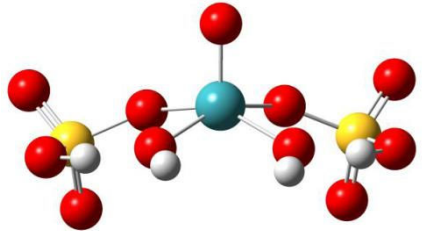
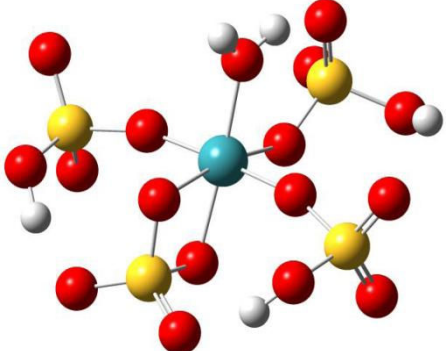
A partir de ces données, le logiciel FEFF calcule la contribution EXAFS correspondant à l'expulsion d'un électron de cœur de l'atome central consécutivement à la prise en compte de chacun des atomes répertoriés de façon individuelle. Les phases et amplitudes nécessaires à la simulation des spectres expérimentaux des échantillons analysés sont extraites de ces données.

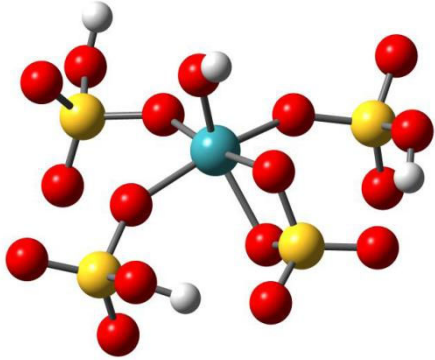

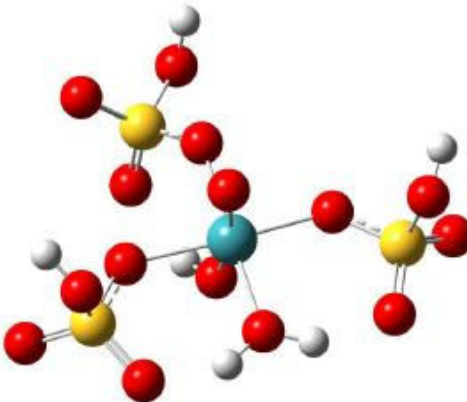
Les étapes de calcul FEFF sont les suivantes :

1. Calcul des potentiels atomiques puis des potentiels de diffusion.
2. Calcul des phases et amplitudes de rétrodiffusion.
3. Inversion exacte de la matrice de diffusion (XANES).
4. Calcul des chemins de diffusion multiple (EXAFS).
5. Calcul des amplitudes effectives de chaque chemin de diffusion.
6. Combinaison des chemins de diffusion et calcul de $\chi(k)$.

Annexe III. Modèles théoriques du Tc réduit dans HTFMS et H₂SO₄ calculés par DFT

Milieu	Formule brute	Etat d'oxydation	configuration 3D
CF ₃ SO ₃ H-x.H ₂ O	Tc ₂ O ₂ (H ₂ O) ₈ ⁴⁺	IV	
	Tc ₃ O ₄ (H ₂ O) ₉ ⁴⁺	IV	
	[Tc ₂ O ₂ (H ₂ O) ₄ (CF ₃ SO ₃) ₄] ⁰	IV	
CF ₃ SO ₃ H (11,15 M)	[OTc(CF ₃ SO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	V	

CF ₃ SO ₃ H (11,15 M)	$[\text{Tc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	V	
H ₂ SO ₄ concentré	$[\text{OTc}(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)_2]^0$	VI	
	$[\text{OTc}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	VI	
	$[\text{OTc}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$	VI	
	$[\text{OTc}(\text{HSO}_4)_2(\text{OH})_2]^0$	VI	
	$\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)$	V	

H ₂ SO ₄ concentré	$[\text{Tc}(\text{OH})(\text{HSO}_4)_3(\text{SO}_4)]^-$	V	
	$[\text{OTc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HSO}_4)_3]$	V	
	$[\text{OTc}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{HSO}_4)_3]$	V	

Thèse de Doctorat

Ibtihel Denden

Spéciation du technétium en milieu acide : effet des rayonnements α

Speciation of technetium in acidic media: effect of α radiations.

Résumé

Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une étude fondamentale sur la spéciation du technétium en milieu fortement acide. Le comportement de Tc(VII) en milieu HTFMS a été étudié en absence et en présence d'irradiation α . Dans ces deux conditions différentes, les résultats spectrophotométriques de réduction de Tc (VII) obtenus pour les mélanges HTFMS- xH_2O sont similaires. L'analyse par SAX indique la formation d'un dimère cyclique de Tc(IV) complexé aux ligands triflates et formulé $Tc_2O_2(CF_3SO_3)_4(H_2O)_4$. Ce composé est linéarisé en $Tc^{IV}-O-Tc^{IV}$ quand la concentration de HTFMS augmente. Dans HTFMS à +98% ($C_{HTFMS}=11,15$ M), le Tc(VII) protoné, de formule $TcO_3(OH)(H_2O)_2$, stabilisé en absence de rayonnements ionisants externes est réduit en Tc(V) sous irradiation α . La caractérisation structurale par la spectroscopie EXAFS sur la base des calculs DFT suggère la formation d'un complexe monomère de Tc(V) avec les ligands triflates. Les deux composés $[OTc(F_3CSO_3)_2(H_2O)_2]^+$ et $[OTc(F_3CSO_3)_2(OH)_2]^-$ ont été proposées.

En milieu H_2SO_4 concentré ($C_{H_2SO_4} \geq 12$ M), des expériences de radiolyse α de Tc(VII) ont été menées afin de pouvoir comparer le comportement radiolytique de Tc(VII) dans les deux milieux apparentés HTFMS et H_2SO_4 . Les études XANES montrent que la réduction radiolytique de Tc(VII) contribue à la formation d'un mélange de Tc(V) et Tc(VII) dans H_2SO_4 13 M et à Tc(V) à 18 M en H_2SO_4 . L'analyse des spectres EXAFS indique la formation de complexes monomères $[TcO(HSO_4)_3(H_2O)_2]$ et $[TcO(HSO_4)_3(H_2O)(OH)]^-$ en milieu H_2SO_4 13 M et des espèces $[Tc(HSO_4)_3(SO_4)(H_2O)]$ et $[Tc(HSO_4)_3(SO_4)(OH)]^-$.

Mots clés

Technétium, HTFMS, H_2SO_4 , radiolyse α , spéciation, XAS (XANES et EXAFS), DFT.

Abstract

This project is part of the fundamental study of technetium speciation in highly acidic medium. The behaviour of technetium in HTFMS was carried out in the absence then in the presence of α irradiation. Given these two different conditions, spectrophotometric results of Tc(VII) reduction are similar. XAS analysis indicates the formation of a cyclic dimer of Tc(IV) complexed to triflate ligands and formulated as $Tc_2O_2(CF_3SO_3)_4(H_2O)_4$. This compound is linearized to $Tc^{IV}-O-Tc^{IV}$ with the increase of HTFMS concentration. At high concentration of HTFMS +98% (11.15 M), the protonated species $TcO_3(OH)(H_2O)_2$ which is formed in the absence of external ionizing radiations, is reduced to the V oxidation state under α irradiation. Structural characterization by EXAFS spectroscopy and DFT calculations suggests the formation of monomer species of Tc(V)-triflate complexes where $[OTc(F_3CSO_3)_2(H_2O)_2]^+$ and $[OTc(F_3CSO_3)_2(OH)_2]^-$ compounds were proposed.

In concentrated H_2SO_4 ($C_{H_2SO_4} \geq 12$ M), α -radiolysis experiments of Tc(VII) were performed in order to compare the radiolytic behaviour of Tc(VII) in both comparable media HTFMS and H_2SO_4 . XANES studies show that radiolytic reduction of Tc(VII) leads to the formation of Tc(V)-Tc(VII) mixture in H_2SO_4 13 M and just Tc(V) in 18 M of H_2SO_4 . The analysis of EXAFS spectra is consistent with the formation of $[TcO(HSO_4)_3(H_2O)_2]$ and $[TcO(HSO_4)_3(H_2O)(OH)]^-$ monomer complexes in H_2SO_4 13 M and $[Tc(HSO_4)_3(SO_4)(H_2O)]$ and $[Tc(HSO_4)_3(SO_4)(OH)]^-$ species at 18 M of H_2SO_4 .

Key Words

Technetium, HTFMS, H_2SO_4 , α -radiolysis, speciation, XAS (XANES and EXAFS), DFT.